

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

© 2010 г. В. С. Воробьев, С. П. Малышенко

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 19.05.2010

Рассматриваются условия фазовых равновесий и превращений в жидкости, находящейся в неоднородном внешнем потенциальном поле сил. Если сила, действующая на единицу массы, зависит от фазового состояния, то возникает индуцированный полем сдвиг фазового равновесия. В результате на границе раздела фаз при одинаковых температурах химические потенциалы вещества фаз не совпадают, хотя полный химический потенциал постоянен по системе. При этом одна из фаз находится в состоянии, которое в отсутствие поля было бы метастабильным. Такое индуцированное полем фазовое равновесие становится невозможным, когда одна из фаз достигает предельного состояния (спинодали). В этом случае система скачком переходит в новое диспергированное состояние. Показано, что отмеченные выше особенности фазовых равновесий в жидкостях во внешних полях проявляются в различных физических системах и процессах. Это электрический взрыв проводников, электровзрыв микроострий на поверхности катода, разрушение поверхности диэлектриков быстрыми многозарядными ионами. Электрическое поле способствует также образованию зародышей конкурирующей фазы в пересыщенном паре и перегретой жидкости и облегчает вскипание жидкостей на неоднородных обогреваемых поверхностях. Обсуждаются возможности достижения необычных состояний веществ, таких, как глубоко переохлажденный водород и лед при комнатной температуре, при воздействии внешних полей.

### Содержание

- |  |  |
|--|--|
| <p>Введение</p> <p>1.1. Механическое равновесие</p> <p>1.2. Термодинамическое равновесие</p> <p>2. Условия равновесия фаз в присутствии внешнего поля</p> <p>2.1. Основные термодинамические соотношения</p> <p>2.2. Влияние гравитационных и инерционных сил на фазовое равновесие вблизи критических точек.</p> <p>3. Изменение свойств межфазных границ раздела жидкость-газ при внешних воздействиях</p> <p>3.1. Поверхностное натяжение при искривленных границах раздела жидкость – газ 12</p> <p>3.2. Поверхностное натяжение в неравновесных двухфазных системах</p> <p>3.3. Эффекты исчезновения границы раздела фаз при температурах, отличных от критической</p> <p>4. Термодинамика электровзрыва проводников</p> <p>4.1. Расчет параметров взрыва проводника</p> <p>4.2. Область фазового взрыва жидкого проводника с током на фазовой диаграмме</p> <p>5. Образование зародышей новой фазы и особенности равновесия фаз в электрических полях</p> <p>5.1. Условия на границе раздела фаз двух диэлектрических сред в присутствии электрического поля</p> | <p>5.2. Образование зародышей</p> <p>5.2.1. Поверхностная электрическая сила</p> <p>5.2.2. Критический радиус и работа</p> <p>5.3. Опыты по вскипанию жидкого азота на обогреваемых поверхностях при воздействии внешнего электрического поля</p> <p>6. Эффекты кавитации в микромасштабах при воздействии внешних электрических полей</p> <p>6.1. Кавитационный взрыв расплавленных микроострий</p> <p>6.2. Кавитационная эрозия поверхности диэлектриков медленными многозарядными ионами</p> <p>7. Возможности получения экстремальных состояний вещества при воздействии внешних полей</p> <p>7.1. Глубоко переохлажденный жидкий водород</p> <p>7.2. Лед при комнатной температуре</p> <p>Заключение</p> <p>Список литературы</p> |
|--|--|

### ВВЕДЕНИЕ

При наличии сильных внешних полей и при интенсивных фазовых превращениях в термодинамической системе возникают объемные и поверхностные силы, оказывающие существенное влияние на термодинамическую устойчивость си-

стемы, ее теплофизические свойства, а также термодинамику и кинетику фазовых превращений. Возникают также значительные неоднородности полевых переменных. Это может вызывать такие эффекты, как изменения границ термодинамической устойчивости системы, параметров фазовых равновесий и асимптотических законов для теплофизических характеристик системы в их окрестности, изменения свойств межфазных границ раздела и механизмов межфазного переноса, а также возникновение новых диссипативных структур и неравновесных фазовых переходов, определяемых характером внешних воздействий. Данные эффекты приводят к существенным особенностям тепловых процессов, и задачи их экспериментальных и теоретических исследований важны как для развития физики тепловых процессов при фазовых превращениях, так и для решения многих прикладных задач. Это делает особенно интересными фундаментальные исследования физики тепловых процессов при фазовых переходах как в квазистатических, так и в диссипативных системах в условиях внешних воздействий.

В настоящем обзоре мы ограничимся выполненными в ОИВТ РАН исследованиями воздействия квазистатических внешних полей на фазовые превращения в жидкостях.

Напомним условия, необходимые для равновесия жидкости во внешнем поле.

### 1.1. Механическое равновесие

Рассмотрим жидкость при постоянной температуре  $T$  в постоянном (во времени) потенциальном неоднородном внешнем поле, характеризующемся силой  $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ , действующей на единицу объема. Здесь  $\mathbf{r}$  – вектор, определяющий положение данного элемента объема тела  $dV$ . Различные части тела при этом будут находиться в неодинаковых условиях, вследствие чего жидкость будет неоднородной: давление станет различным в разных ее точках. Жидкость остается в покое, если будет выполняться условие механического равновесия: сила, действующая на единицу объема, должна уравниваться градиентом давления

$$\nabla P(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $P(\mathbf{r})$  – давление в данной точке тела. Поскольку сила определяется градиентом от скалярной функции, то из (1) вытекает, что

$$\text{rot} \mathbf{f} = 0, \quad (2)$$

т.е. поле сил должно быть потенциальным. В противном случае действие силы нельзя уравновесить градиентом давления и в жидкости возникнет конвекция.

Рассмотрим наиболее типичные виды сил, возникающие в реальных физических системах.

**Гравитационная сила.** Для центрально симметричного поля тяжести гравитационная сила имеет вид

$$\mathbf{f} = -\gamma \rho \frac{m(r)}{r^3} \mathbf{r}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  – гравитационная постоянная,  $\rho$  – плотность вещества,  $m(r) = 4\pi \int_0^r \rho r'^2 dr'$  – масса вещества, содержащаяся в сферическом объеме радиуса  $r$ . Гравитационное поле потенциально.

**Электрическая сила.** Сила, обусловленная электрическим полем и действующая на единицу объема жидкого диэлектрика, выражается как [1, 2]

$$\mathbf{f} = \mathbf{E} \rho_s + \nabla \left[ \frac{E^2}{8\pi} \left( \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \right] - \frac{E^2}{8\pi} \nabla \varepsilon, \quad (4)$$

где  $\mathbf{E}$  – напряженность электрического поля,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\rho_s$  – плотность сторонних зарядов. Вопрос о потенциальности электрического поля, характеризуемого силой (4), не столь очевиден [2]. Из трех слагаемых, из которых складывается сила  $\mathbf{f}$ , второе всегда безвихревое, поэтому условие потенциальности (2) принимает вид

$$\text{rot} \mathbf{f} = \text{rot} \left[ \rho_s \mathbf{E} - \frac{E^2}{8\pi} \nabla \varepsilon \right] = 0. \quad (5)$$

Учитывая безвихревой характер  $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$  ( $\Phi$  – скалярный потенциал электрического поля) из (5) получаем два условия:

$$\text{rot}(\rho_s \mathbf{E}) = -[\nabla \rho_s, \nabla \Phi] = 0, \quad (6)$$

$$\text{rot}(E^2 \nabla \varepsilon) = [\nabla E^2, \nabla \varepsilon] = 0. \quad (7)$$

В отсутствие сторонних зарядов условие (7) означает, что поверхности  $E^2 = \text{const}$  и  $\varepsilon = \text{const}$  должны совпадать. Только при таком условии градиенты этих величин параллельны друг другу, что необходимо для равенства их векторного произведения нулю.

**Амперова сила.** В случае проводника, по которому протекает электрический ток, на единицу объема этого проводника действует амперова сила

$$\mathbf{f} = \frac{1}{c} [\mathbf{j}, \mathbf{H}], \quad (8)$$

где  $c$  – скорость света,  $\mathbf{j}$  – плотность тока,  $\mathbf{H}$  – напряженность магнитного поля. Отметим, что в общем случае для произвольного магнитного поля поле амперовых сил не потенциально. Оно становится таковым только в специальных конфигурациях магнитных полей, удовлетворяющих условию

$$\text{rot} \mathbf{f} = \frac{1}{c} \text{rot} [\mathbf{j}, \mathbf{H}] = \frac{1}{4\pi} \text{rot} [\text{rot} \mathbf{H}, \mathbf{H}] = 0. \quad (9)$$

В частности, поле амперовых сил становится потенциальным, когда магнитное поле создается током, протекающим по прямолинейному проводнику (геометрия  $Z$ -пинча).

**Распределение давления.** Интегрирование (1) дает распределение давления по объему тела при условии механического равновесия:

$$P(\mathbf{r}) + \Pi(\mathbf{r}) = P_0, \quad (10)$$

где  $P_0$  — давление в точке  $\mathbf{r}_0$ , в которой поле отсутствует, а  $\Pi(\mathbf{r})$  — потенциал объемной плотности сил, определяемый как

$$\Pi(\mathbf{r}) = - \int_{r_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{f}(u) du. \quad (11)$$

Величина  $\Pi$  — индуцированное полем давление. В случае амперовых сил это — магнитное давление, а электрических — электрострикционное.

Из (11) следует, что при механическом равновесии в условиях воздействия полей система неоднородна: в ней существует неоднородность давления и соответствующие неоднородности других термодинамических свойств — плотности  $\rho$ , концентрации  $x$  и др. Распределение параметра порядка (плотности и концентрации) по системе может быть найдено совместным решением (11) и уравнения состояния вещества в виде  $\rho = \rho(T, P)$  или  $\rho(T, P, x)$  в том случае, если вызванные воздействием поля его неоднородности на размерах порядка корреляционной длины  $r_c$  меньше, чем его флуктуации, т.е. для чистого вещества

$$\sqrt{\langle \Delta \rho^2 \rangle} > r_c \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T f. \quad (12)$$

При выполнении обратного неравенства в выражении для плотности свободной энергии и уравнении состояния должны учитываться градиентные члены [3].

Легко видеть, что в непосредственной близости к критической точке (КТ) уже малые объемные силы могут приводить к существенным изменениям термодинамических свойств системы.

### 1.2. Термодинамическое равновесие

При наличии внешних полей для изотермических систем термодинамическому равновесию соответствует постоянство полного химического потенциала  $M$  системы [3]. Это означает, что полный дифференциал этой величины должен равняться нулю:

$$\rho dM = \rho d\mu - \mathbf{f} d\mathbf{u} = 0, \quad (13)$$

где  $\mu$  — химический потенциал единицы массы вещества в отсутствие поля,  $d\mathbf{u}$  — вектор бесконечно малого смещения. Из уравнения (13) видно, что в равновесии изменение химического потенциала единицы объема вещества компенсируется работой внешней силы. Интегрируя (13) по  $\mathbf{u}$  от точки с нулевым полем, получим

$$\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) = M. \quad (14)$$

Здесь  $M$  — химический потенциал вещества и точке  $\mathbf{r}_0$ , где поле равно нулю. Потенциал  $M$  совпадает с полным химическим потенциалом системы поле— вещество;  $\varphi(\mathbf{r})$  — потенциал массовой плотности сил

$$\varphi(\mathbf{r}) = - \int_{r_0}^{\mathbf{r}} v \mathbf{f} du, \quad (15)$$

где  $v = 1/\rho$  — удельный объем. Благодаря потенциальности поля внешней силы, интеграл в (15) не зависит от формы пути интегрирования. Изменение химического потенциала вещества вызвано работой внешнего поля, рассчитанной на единицу массы вещества.

Заменяя согласно уравнению (1) величину  $\mathbf{f} d\mathbf{u}$  на  $dP$  в уравнении (15), получим термодинамическую формулу, связывающую химические потенциалы вещества в точках с разными давлениями:

$$\mu(P(\mathbf{r}), T) = \mu(P(r_0), T) - \int_{P(r_0)}^{P(\mathbf{r})} v dP. \quad (16)$$

Следует отметить, что условия равновесия (1), (14) можно получить из условия минимума полного термодинамического потенциала системы [4]. Рассмотрим функционал

$$\Psi = \int_V dV \rho [\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) - \lambda], \quad (17)$$

связанный с полным термодинамическим потенциалом системы соотношением  $\Psi = \Phi - \lambda M$ , где  $M$  — масса системы. Функционал  $\Psi$  имеет минимум в состоянии равновесия, если его первая вариация равна нулю. Если  $\delta \mathbf{r}$  есть произвольное смещение элемента объема вещества, то первая вариация (17) будет равна нулю, когда

$$\frac{\delta \rho}{\delta \mathbf{r}} [\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) - \lambda] + \rho \left[ \frac{\delta \mu}{\delta \mathbf{r}} - v \mathbf{f} \right] = 0. \quad (18)$$

Обе квадратные скобки должны быть равны нулю. Равенство нулю первой приводит к уравнению (14) с  $\lambda = M$ . Равенство нулю второй с учетом  $d\mu = v dP$  — к условию механического равновесия вещества в поле (1).

## 2. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

### 2.1. Основные термодинамические соотношения

Пусть вещество разделилось на две фазы. Фаза 1 занимает объем  $V_1$ , фаза 2 — объем  $V_2$ . Объемы  $V_1$  и  $V_2$  имеют общую границу сосуществования фаз. Функционал  $\Psi$  для двухфазной системы запишем в виде

$$\Psi = \int_{V_1} dV \rho_1 [\mu(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) - \lambda_1] + \int_{V_2} dV \rho_2 [\mu(\mathbf{r}') + \varphi(\mathbf{r}') - \lambda_2] + \sigma S, \quad (19)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $S$  – площадь поверхности раздела фаз.

Минимизации этого функционала по положению границы раздела фаз при условии сохранения полной массы вещества и объема системы в случае постоянной температуры [4] приводит к уравнениям (1), (14) для каждой из фаз и следующим условиям на границе их раздела при  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ :

$$\mu_1(P_1(\mathbf{R}), T) + \varphi_1(\mathbf{R}) = \mu_2(P_2(\mathbf{R}), T) + \varphi_2(\mathbf{R}) = M(\mathbf{r}_0), \quad (20)$$

$$P_1(\mathbf{R}) + \Pi_1(\mathbf{R}) - P_2(\mathbf{R}) - \Pi_2(\mathbf{R}) = P_\sigma + \Sigma(\mathbf{R}), \quad (21)$$

$$\nabla P_1(\mathbf{R}) = \mathbf{f}_1(\mathbf{R});$$

$$\nabla P_2(\mathbf{R}) = \mathbf{f}_2(\mathbf{R}); \quad P_\sigma = \sigma \left( \frac{1}{\mathfrak{R}_1} + \frac{1}{\mathfrak{R}_2} \right). \quad (22)$$

В уравнениях (20), (21)  $\varphi(\mathbf{R})$ ,  $\Pi(\mathbf{R})$  – потенциалы массовой и объемной плотности сил для каждой из фаз. На границе раздела разность давлений вызвана непотенциальными членами  $P_\sigma$  и  $\Sigma(\mathbf{R})$ . Первый из них обусловлен кривизной поверхности раздела с главными радиусами кривизны  $\mathfrak{R}_1$  и  $\mathfrak{R}_2$ , второй – поверхностным давлением  $\Sigma(\mathbf{R})$ , индуцированным воздействием внешнего поля. Это давление определяется резким изменением проницаемости сред на границе раздела.

Из уравнений (20)–(22) вытекает, что при наличии внешних полей в условиях термодинамического равновесия и постоянства полного химического потенциала  $M$  по системе его часть, соответствующая химическому потенциалу вещества  $\mu(P, T)$ , зависит от  $\mathbf{r}$  и на границе раздела фаз, вообще говоря, испытывает скачок. Так, из (20) следует, что

$$\mu_1(P_1(\mathbf{R})) - \mu_2(P_2(\mathbf{R})) = \varphi_2(\mathbf{R}) - \varphi_1(\mathbf{R}) = \int_{r'_0}^R v_2 \mathbf{f}_2 d\mathbf{u}' - \int_{r_0}^R v_1 \mathbf{f}_1 d\mathbf{u}. \quad (23)$$

Отметим, что криволинейные интегралы в (23) берутся по разным линиям интегрирования. Первый – по линии, принадлежащей области  $V_2$  от некоторой точки  $\mathbf{r}'_0$ , где потенциал  $\varphi_2(\mathbf{r}'_0) = 0$ , до точки  $\mathbf{R}$ , принадлежащей фазовой границе. Второй – по аналогичной линии, но принадлежащей области  $V_1$ . Заменяя в (23) интегралы по координатам интегралом по давлению согласно (1), приводим уравнение (23) к виду, соответствующему

условию фазового равновесия при неравных давлениях фаз

$$\mu_1(T, P_1 + \Pi_1) = \mu_2(T, P_2 + \Pi_2) = M, \quad (24)$$

где потенциалы объемной силы  $\Pi_1$ , и  $\Pi_2$  определяются из условий

$$-\int_{r_0}^R v_1 \mathbf{f}_1 d\mathbf{u} = \int_{P_1}^{P_1 + \Pi_1} v_1 dP; \quad (25)$$

$$-\int_{r'_0}^R v_2 \mathbf{f}_2 d\mathbf{u} = \int_{P_2}^{P_2 + \Pi_2} v_2 dP.$$

В сочетании с уравнением состояния  $v = f(P, T)$  полученные соотношения определяют равновесные состояния фаз, если параметры  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Sigma$  и  $P_\sigma$  известны. Частный случай, когда  $\Pi_2 = 0$ ,  $\Sigma = 0$  и кривизна поверхности раздела отсутствует, известен в литературе как эффект Пойтинга – смещение параметров фазовых равновесий при одностороннем давлении на фазы [5, 6].

Параметры  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$  и  $\Sigma$  определяются характеристиками поля и для электрических или магнитных полей отличны от нуля. Это приводит не только к неоднородности давлений и параметра порядка по системе, но и к сдвигу параметров фазовых равновесий и скачкам  $\Delta\mu$  и  $\Delta P$  на границе раздела фаз (индуцированное полем равновесие).

Графически равновесие фаз, в одной из которых давление неоднородно, при постоянной температуре удобно представлять на плоскости давление – химический потенциал. На рис. 1 в произвольных единицах изображена зависимость химических потенциалов жидкой  $\mu_1$  (линия  $FSB$ ) и газовой  $\mu_2$  (линия  $ASE$ ) от давления. Точка пересечения этих линий  $S$  соответствует равновесию в отсутствие поля. В этой точке при давлении  $P_s$  имеет место равенство  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_s$ . Ветви  $FS$  и  $SB$  соответственно отвечают метастабильным и стабильным состояниям жидкости. На газовой ветви стабильным состояниям соответствует линия  $AS$ . Линия же  $SE$  – метастабильные состояния (пересыщенный пар). Точки  $E$  и  $F$  – предельные степени пересыщения для пара или перегрева для жидкости, т.е. соответствующие точки спинодали при заданной температуре. Значения химических потенциалов в точках  $\mu_1(P_1)$  и  $\mu_2(P_2)$  на границе раздела фаз при наличии поля соответствуют равновесию. Построения на рис. 1 адекватны уравнениям (20)–(24). Фаза 1 на границе раздела находится на стабильной ветви зависимости химического потенциала от давления, а фаза 2 – на ветви, которая в отсутствие поля является метастабильной. Возможность сосуществования фаз в присутствии поля безусловно ограничена точками, отвечающими спинодалям. Однако, как хорошо известно [7–9], в метастабильных состояниях

еще до достижения точки спинодали может возникнуть неустойчивость, связанная со спонтанным образованием растущих зародышей конкурирующей фазы. Если в этой области внешнее поле не конкурирующую фазу не действует, то по отношению к этим объектам (каплям или пузырькам) материнская фаза является метастабильной. Линии на фазовой диаграмме, где время ожидания спонтанно растущих зародышей конкурирующей фазы меньше характерного времени опыта (процесса), в литературе иногда называют линиями нуклеации [10]. Механизм возникновения растущих зародышей конкурирующей фазы является кинетическим и определяет время ожидания образования в системе зародышей критического размера. Ниже будут рассмотрены механизмы образования зародышей критического размера для конкретных систем.

2.2. Влияние гравитационных и инерционных сил на фазовое равновесие вблизи критических точек

В соответствии с уравнениями (20–23) гравитационные и инерционные силы не приводят к изменениям параметров фазовых равновесий на границе раздела фаз, поскольку массовые силы не зависят от фазового состояния вещества, т.е.  $v_2 f_2 = v_1 f_1$ . В этом случае поверхностное давление  $\Sigma = 0$  и скачки химического потенциала при плоской границе раздела фаз отсутствуют. Воздействие гравитационного поля на теплофизические характеристики жидкостей при фазовых равновесиях целиком определяется создаваемой им неоднородностью параметра порядка по системе (т.е. напряженностью поля и восприимчивостью (сжимаемостью) среды) и масштабами усреднения свойств среды, характерными для данной системы.

Эти эффекты особенно существенны вблизи критических точек (к.т.) жидкостей, с приближением к которым восприимчивость системы (сжимаемость) неограниченно возрастает и неоднородности параметра порядка в фазах становятся сопоставимыми с его средними значениями. В этих условиях теплофизические свойства системы определяются масштабами их усреднения и степенью близости к к.т.

Характерные масштабы неоднородностей плотности и концентрации вблизи к.т. определяются совместным решением уравнений гидростатического равновесия и уравнений состояния. В безразмерных переменных: плотности –  $\eta = (\rho - \rho_k)/\rho_k$ , давления –  $p = (P - P_k)/P_k$ , температуры –  $t = (T - T_k)/T_k$ , химического потенциала –  $\mu = \rho_k(\mu - \mu_k)/P_k$ , концентрации –  $x = (X - X_k)/X_k$  условия гидростатического равновесия имеют вид

$$dp = -(1 + \eta)dh \text{ или } \mu = h, \quad (26)$$

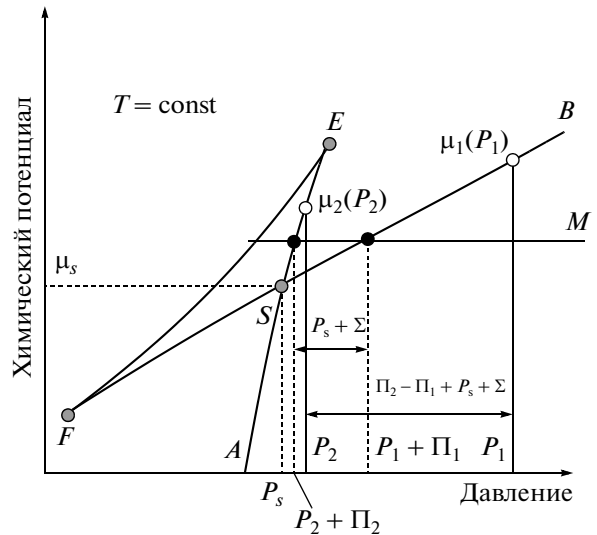


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах давление – химический потенциал при постоянной температуре: SB – стабильное состояние жидкости, FS метастабильное (перегретое), AS – стабильное состояние пара, SB – метастабильное (пересыщенное); E и F – предельно допустимые пересыщения пара и перегревы жидкостей (спинодали); S отвечает равновесию системы жидкость – пар в отсутствие поля;  $\mu_s$  и  $P_s$  – равновесные значения химического потенциала и давления;  $\mu_1(P_1)$  и  $\mu_2(P_2)$  – химические потенциалы жидкости и пара на границе раздела; M – полный химический потенциал системы.

где  $h = g r_k P_k^{-1} (H - H_0)$  в поле тяжести  $g$  и  $h = 1/2 \omega^2 r_k P_k^{-1} (R^2 - R_0^2)$  в случае равномерно вращающейся с угловой скоростью  $\omega$  центрифуги,  $H_0$  и  $R_0$  – координаты положения мениска или слоя с  $\eta = 0$ . Распределения плотности  $\eta(h)$  и концентрации  $x(h)$  для чистых веществ и растворов могут быть получены с использованием соответствующих уравнений состояния (УС). Для растворов в соответствии с изоморфностью критических явлений [11] в сечениях гиперповерхностей  $p, t, \eta, \mu$  и  $p, t, x, \mu$  поверхностью  $\mu = \text{const}$  форма УС и критические индексы соответствуют УС чистого вещества, изменяются только критические параметры и константы, которые становятся зависящими от  $\mu$ . Поэтому зависимости  $\eta_t(h)$  в чистых веществах и  $\eta_{t, \mu}(h)$  и  $x_{t, \eta}(h)$  в растворах имеют одинаковую форму:  $\eta(h) \sim h^{1/\delta}$  и  $x(h) \sim h^{1/\delta}$ . Характерные масштабы неоднородностей  $\eta$  и  $x$  соответствуют значениям  $h = h_0(t)$ . При этом изменения  $\eta$  и  $x$  сопоставимы с  $\Delta \eta$  и  $\Delta x$  на границе раздела фаз при тех же  $|t|_\mu$ . Причем  $h_{0\eta} \approx K_{1\eta} |t|_\mu^{\beta\delta}$ ,  $h_{0x} \approx K_{1x} |t|_\mu^{\beta\delta}$ , где  $K_{1\eta}$  и  $K_{1x}$  – комбинации параметров уравнения состояния,  $\beta$  и  $\delta$  – критические индексы кривой сосуществования и изотермы  $t = 0$ . Гравитационный (гидростатический) эффект при за-

данных масштабах усреднения свойств  $h_m$  приводит к поправкам при  $h_m \ll h_0$  (например, характерная высота образца в эксперименте) и полностью определяет теплофизические характеристики системы при  $h_m \gg h_0$ . Интервал температур, в котором гравитационный эффект полностью определяет теплофизические свойства системы масштаба  $h_m$ , составляет  $|t| \leq t_0 = K_1^{-\beta\delta} h_m^{1/\beta\delta}$ . Характерный масштаб усреднения  $h_m = (H - H_0)g\rho_K P_K^{-1}$  зависит от условий проведения процесса. Однако во всех случаях он не может быть меньше корреляционной длины  $h_c = g\rho_K P_K^{-1} r_c$ , которой определяется область влияния неустраняемого “внутреннего” гравитационного эффекта  $|t| \leq t_0 = K_1^{-\beta\delta} h_c^{1/\beta\delta}$ , что для широкого класса веществ составляет  $|t| \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ . Исследованиям гравитационных эффектов в жидкостях вблизи к.т. посвящено множество работ. В [12–15] даны квалифицированные обзоры работ в этой области, в том числе и ранних работ ОИВТ РАН [16–21].

### 3. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ–ГАЗ ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

В соответствии с современной ван-дер-ваальсовской теорией капиллярности избыточная свободная энергия межфазных границ раздела в системах жидкость–газ (поверхностное натяжение  $\sigma$ ) определяется градиентом параметра порядка (плотности) в межфазном переходном слое (интерфазе)

$$\sigma = \int_L m[\rho(z)](\nabla\rho)^2 dz \approx m \frac{(\Delta\rho)^2}{L}, \quad (27)$$

где  $\rho(z)$  – профиль плотности в интерфазе,  $z$  – нормальная к границе раздела координата,  $\Delta\rho = \rho' - \rho''$  – разность плотностей сосуществующих фаз,  $m[\rho(z), T]$  – параметр, являющийся слабой функцией плотности, определяемый прямой корреляционной функцией флюида,  $L$  – толщина интерфазы [22, 23]. Внешние воздействия, изменяющие градиент плотности в интерфазе, вызывают соответствующие изменения свойств системы, определяемых межфазным слоем, прежде всего – поверхностного натяжения [20, 21, 24, 25]. Для выражения поправок к  $\sigma$  через термодинамические свойства межфазной границы в отсутствие внешних воздействий используется соотношение, вытекающее из (27) при основном допущении о пропорциональности толщины интерфазы  $L$  радиусу корреляции флуктуаций плотности  $r_c \sim \rho'(K_T')^{1/2}$  в объемной жидкости:

$$\sigma_\xi = \sigma_0 \frac{\rho_0'}{\rho_\xi} \left( \frac{\Delta\rho_\xi}{\Delta\rho_0} \right)^2 \left( \frac{K_{T,0}'}{K_{T,\xi}'} \right)^{1/2}, \quad (28)$$

где  $\rho'$ , и  $K_T' = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_T$  – соответственно плотность

жидкости и изотермическая сжимаемость, индексами 0 и  $\xi$  отмечены величины для системы в отсутствие внешних воздействий и при их наличии. Внешние воздействия приводят к неоднородности полевых переменных  $p$  и  $T$  в интерфазе. Вдали от  $T_K$  поправки к  $\sigma$ , связанные с неоднородностью полевых переменных, могут быть вычислены путем разложения  $\Delta\rho$ ,  $\rho'$  и  $K_T'$  по отклонениям полевых переменных  $\Delta p'$  и  $\Delta T'$  от их значений на разделяющей поверхности в невозмущенной системе. Таким образом при  $\rho''/\rho' \ll 1$  с точностью до поправок первого порядка получаем

$$\frac{\sigma_\xi}{\sigma_0} = 1 + \frac{3}{2} \frac{l_w}{\sigma_0} [(1-B)\Delta P - (1+G)C\Delta T], \quad (29)$$

где  $l_w = K_T' \sigma_0$  – характерная длина Видома,  $B = \frac{1}{3} \rho \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial p^2} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T^2 < 0$ ,  $G = \frac{1}{3} \rho \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial p \partial T} \right) \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_\rho > 0$ ,  $C = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho$ ,  $\Delta P = P' - P_S(T)$ ,  $\Delta T = T' - T_S(P)$ .

Все производные в (28) берутся на кривой сосуществования со стороны жидкости. Результаты расчетов  $B(T)$  и  $G(T)$  для  $H_2O$  и  $H_2$  [24, 25] показывают, что  $B(T)$  и  $G(T)$  – слабые функции температуры вплоть до  $T \sim 0.9 T_K$  и для оценочных расчетов могут быть приняты постоянными,  $(1-B) \approx (1+G) \approx (2-3)$ . Величины  $\Delta p'$  и  $\Delta T'$  определяются характером и интенсивностью внешних воздействий.

#### 3.1. Поверхностное натяжение при искривленных границах раздела жидкость – газ

В случае искривленных границ раздела равновесные давления в фазах отличаются от давления при плоской границе раздела при той же температуре и не равны друг другу. При малых радиусах кривизны  $R$  эти отличия существенны и приводят к изменению профиля плотности в интерфазе и к изменению  $\sigma$ . Зависимость  $\sigma(R)$  с точностью до первых поправок по  $R^{-1}$  дается соотношением Толмена  $\sigma(R) = \sigma_0(1 - 2d/R)$ , где пузырькам соответствует  $R < 0$ , капелькам  $R > 0$ , и параметр  $d$  носит название параметра Толмена. Определению знака и величины параметра Толмена посвящено множество исследований, однако окончательно этот вопрос не выяснен [22, 23]. При радиусах кривизны поверхности  $R$ , превышающих толщину интерфазы  $L$  ( $R \gg L$ ) определенные выводы о знаке и величине  $d$  сделаны в [24, 25] на основе

соотношений (28–29). В этом случае отличие равновесных давлений в фазах от равновесного давления при плоской границе раздела может быть

$$\text{рассчитано по уравнению Кельвина } \Delta p_i = \frac{2\sigma_0 \rho_i}{R \Delta \rho_0}$$

и изменение  $\sigma$  в зависимости от  $R$  (параметр Толмена) выражено через свойства равновесных фаз при плоской границе раздела. С использованием

(28–29) при  $\frac{\rho''}{\rho'} \ll 1$  получаем

$$d = -\frac{3}{2}l_w(1 - B). \quad (30)$$

В соответствии с (30) параметр Толмена при  $R \gg L$  отрицателен и возрастает по модулю с ростом  $T$ . По расчетам [24, 25], для воды в интервале давлений от 0.1 МПа до 15 МПа параметр Толмена изменяется от  $-1.2 \times 10^{-10}$  м до  $-2.8 \times 10^{-10}$  м. Поверхностное натяжение равновесных пузырьков в жидкости меньше, чем на плоской границе, а для капелек в паре больше. Этот вывод соответствует результатам наиболее надежных экспериментальных исследований, анализ которых приведен в [23, 24].

При глубоком заходе в метастабильную область и малых радиусах критических зародышевых пузырьков происходит уменьшение их поверхностного натяжения по сравнению с  $\sigma_0$ , рассчитанному по соотношению Толмена и (30). Это уменьшение составляет 3–10%, что приводит к существенному снижению нуклеационного барьера и понижению температуры достижимого перегрева по сравнению с расчетом по классической теории зародышеобразования с использованием  $\sigma = \sigma_0$ .

### 3.2. Поверхностное натяжение в неравновесных двухфазных системах

В неравновесных двухфазных системах с плоской границей раздела при интенсивных фазовых превращениях между объемными фазами существует как перепад температур  $\Delta T$ , так и перепад давлений, обусловленный силой Мешерского:  $\Delta P = P_l - P'' = j^2 \Delta \rho / \rho' \rho''$ , где  $j$  – массовый поток вещества при испарении или конденсации. Однако, поскольку эта сила возникает за счет ускорения потока вещества при изменении плотности ( $\nabla P \sim j^2 \nabla \rho / \rho^2$ ) в “газовой” части интерфазы и за ее пределами, она приводит к поправкам только в  $\rho''$  и при вычислениях поправок первого порядка к  $\sigma$  в (29) следует положить  $\Delta P' = 0$ . В итоге при  $\rho''/\rho \ll 1$  получаем

$$\Delta \sigma_T = -\frac{3}{2}l_w[1 + G(T)]C(T)\Delta T \quad (31)$$

где  $\Delta T = T_1 - T_S$ . С ростом температуры поправка к  $\sigma$  при заданном  $\Delta T$  возрастает. Из (31) следует,

что при интенсивном испарении поверхностное натяжение уменьшается по сравнению с равновесным при заданном давлении на фазовой границе. Перепад температур  $\Delta T$  может быть выражен через тепловой поток на межфазной границе  $q$ , если принять для  $L$  в соответствии с ван-дер-ваальсовской теорией оценку

$$L \cong 24l_2(\rho'/\Delta\rho)^2 \quad (32)$$

и считать  $\nabla T$  в интерфазе постоянным. При этих допущениях для зависимости  $\sigma(q)$  вдали от  $T_K$  получаем

$$\sigma(q)/\sigma_0 = 1 - q/q^*, \quad (33)$$

где  $q^* \approx \lambda \sigma_0 [36(1 + G)l_w^2 C(T)]^{-1}$ ,  $\lambda$  – теплопроводность жидкости на границе интерфазы. Характеристический тепловой поток  $q^*$  соответствует неустойчивости фазовой границы. Он ограничивает область применимости полученных соотношений для  $\sigma_\xi$  и  $\Delta \sigma$  из-за резкого уменьшения поверхностного натяжения. Расчеты для  $H_2O$  показывают, что вдали от  $T_K$  связанные с интенсивными фазовыми превращениями поправки к  $\sigma$ , становятся существенными при высоких тепловых потоках  $q \geq 10^4 - 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Такие условия могут возникать, например, при испарении микропленок жидкости на горячих поверхностях, испарении под действием мощного излучения, вскипании метастабильных перегретых жидкостей, испарении капель жидких топлив в камерах сгорания жидкостно реактивных двигателей и т.д.

Для зародышевых пузырьков пара, растущих в перегретой жидкости, поправка к  $\sigma$  при глубоком заходе в область метастабильного состояния перегретой жидкости превышает размерный эффект и для пузырьков критических размеров вдали от  $T_K$  может достигать 5–15% [25]. Таких значений поправки достаточно для объяснения различий экспериментальных значений предельных перегревов и расчетов параметров спинодали по известным уравнениям состояния.

### 3.3. Эффекты исчезновения границы раздела фаз при температурах, отличных от критической

С возрастанием сжимаемости в непосредственной близости к критической точке неоднородность плотности на масштабах  $\sim r_c$ , создаваемая полем тяжести, становится сопоставимой с разностью плотностей сосуществующих фаз. Поэтому она существенно изменяет свойства границы раздела фаз (внутренний гравитационный эффект). Влияние этого эффекта на поверхностное натяжение  $\sigma$ , толщину интерфазы  $L$ , плотности сосуществующих фаз на ее границах  $\rho'$  и  $\rho''$  в зависимости от  $|t|$  и  $j = \frac{g \rho_K}{P_K}$  рассмотрено в работах [20, 21] в рамках модифицированной ван-дер-вааль-

совской теории капиллярности [22]. Показано, что в непосредственной близости к  $T_K$  при  $|t| \leq |t_c^0| \approx 10^{-5}$  все свойства интерфазы определяются полем тяжести. С приближением к  $T_K$  наблюдается картина, во многом отличная от того, что было бы в отсутствие поля. При  $t = 0$  толщина интерфазы  $L$ , разность плотностей сосуществующих фаз  $\Delta\rho$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  принимают конечные значения  $L_K \sim j^{\frac{\delta-1}{3\delta-1}}$ ,  $\Delta\rho \sim j^{\frac{2}{3\delta-1}}$  и  $\sigma \sim j^{\frac{3+\delta}{3\delta-1}}$ . Толщина интерфазы с приближением к  $T_K$  проходит через максимум и, уменьшаясь с ростом  $t$ , исчезает при  $t > 0$ . Поэтому мениск исчезает не расплываясь, а схлопываясь, и не при  $t = 0$ , а при  $t = t_m > 0$ . При этой же температуре исчезает поверхностное натяжение.

Вблизи критической точки температура исчезновения мениска  $t = t_m > 0$  в поле тяжести определяется конкуренцией упорядочивающего действия поля, создающего неоднородность  $\Delta\rho$  на расстояниях  $\sim r_c$  (межфазный слой), и флуктуаций параметра порядка на границах интерфазы, которые размывают эту неоднородность. Из условия равенства флуктуации  $\langle \Delta\rho_\phi \rangle$  в объеме  $\sim r_c^3$  на границах интерфазы и разности плотности  $\Delta\rho_g$ , создаваемой полем тяжести на расстояниях  $\sim r_c$ , получаем соотношение для температуры исчезновения мениска

$$t_m \approx (P_K V_K / R T_K)^{\frac{3}{7\gamma}} \Gamma^+ (j r^+)^{\frac{4}{7\gamma}} \sim g^{0.46} - g^{0.48}, \quad (34)$$

где  $r_0$  и  $\Gamma^+$  – критические амплитуды радиуса корреляции и сжимаемости. Для простых жидкостей в поле тяжести по оценкам  $t_m \approx 10^{-(5 \pm 1)}$ , т.е.  $T_m - T_K \approx 10^{-3}$  К. В поле центрифуги при  $\omega \sim 20000$  об/мин и  $R_0 \approx 15$  мм для  $\text{CO}_2$  величина  $t_m \approx 5 \times 10^{-4}$ , т.е. мениск исчезает при  $T_m = T_K + 0.15$  К. (Такой эффект экспериментально наблюдался Д. Л. Тимроном в опытах с  $\text{CO}_2$ , при этом значение  $T_m - T_K$  достигало 0.5 К при  $\omega \sim 3 \times 10^4$  об/мин. К сожалению, эта работа осталась неопубликованной). Поскольку при экспериментальных исследованиях вблизи к.т. значение  $T_K$  часто отождествляется с  $T_m$ , значения критических индексов, экспериментально определяемые по данным вблизи  $T_K$ , искажаются. Введение поправки к  $T_K$  по (34) приводит к существенному улучшению согласования экспериментальных данных о  $\Delta\rho(t)$  с теорией в непосредственной близости к  $T_K$  [21]. Вывод о возможном отличии  $T_m$  от  $T_K$  ранее делался рядом экспериментаторов (Э. Шмидт с сотрудниками и др. [26, 27]), его теоретическое обоснование как результата воздействия поля тяжести впервые дано в работах [20, 21, 24]. Вслед за этими работами влияние поля тяжести на свойства интерфазы рассматривалось в [28], где выводы вполне соответствуют результатам [20, 21].

Картина исчезновения мениска, следующая из результатов [20, 21], наблюдалась в ряде экспериментальных работ (см., например, [26]). Эффект разделения однофазной системы при  $T > T_K$  на фазы и возникновения границы раздела фаз и поверхностного натяжения в сверхкритическом флюиде при включении гравитационного поля в зависимости от  $g$  продемонстрирован в [29] при молекулярно-динамическом моделировании закритического леннард-джонсовского флюида в сильном гравитационном поле.

Уменьшение градиента плотности в интерфазе и поверхностного натяжения при интенсивном испарении указывает на возможность существования пороговых значений  $\nabla T^*$  и  $q^{**}$ , при которых поверхностное натяжение исчезает при температурах разделяющих поверхности, меньших критических. Оценка  $\nabla T^*$  и  $q^{**}$  сверху может быть получена из следующих соображений [25]. Поскольку вдали от  $T_K$  градиент нормальной к границе раздела фаз корреляционной длины  $|\nabla r_c|_\perp \leq 1$ , пороговые значения  $\nabla T^*$ , ликвидирующие неоднородность плотности в интерфазе, соответствуют  $|\nabla r_c|_\perp \sim 1$ . Из этого условия получаем  $|\nabla T^*| \sim T_K (r_0 v)^{-1} |t|^{v+1}$  и  $q^{**} \sim \lambda T_K (r_0 v)^{-1} |t|^{v+1}$ , где  $r_0$  и  $v$  – амплитуда и критический показатель радиуса корреляции. Для простых жидкостей при  $|t| \geq 10^{-1}$  это соответствует  $|\nabla T^*| \sim (10^8 - 10^9)$  К/см и  $q^{**} \sim 10^6 - 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Если принять, что в зародышевом пузырьке температура пара близка к температуре насыщения, то для предельного перегрева воды при атмосферном давлении, соответствующего обращению в нуль  $\sigma$  и работы зародышеобразования с использованием данных [8, 30] получаем  $\Delta T^* \approx 200$  К и  $T_l \approx 573$  К. Это значение  $T_l$  близко к экспериментальным данным о температуре достижимого перегрева воды при атмосферном давлении [9, 18].

Эффект диссипации границы раздела фаз и исчезновения  $\sigma$  при  $T < T_K$  и  $q \sim q^{**}$  определяет термодинамический предел существования границы раздела фаз при интенсивном испарении жидкостей. Он, по-видимому, не может наблюдаться экспериментально в реальных процессах для достаточно крупных объектов, ибо при существенно меньших  $q$  возникают иные механизмы неустойчивости межфазной границы раздела – прежде всего неустойчивость Ландау и барокапиллярная [31], причем снижение  $\sigma$  при интенсивном испарении облегчает возникновение и развитие этих неустойчивостей. Вместе с тем, в возникновении и развитии пузырьков докритических размеров в сильно перегретых жидкостях этот эффект может играть существенную роль. Он может оказаться существенным также на конечной стадии испарения в КС ЖРД капелек криогенных топлив.



#### 4. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Одним их ярких примеров влияния внешних полей на фазовое равновесие является равновесие проводника с током и окружающих его паров, а также тесно связанный с ним первичный механизм, инициирующий электровзрыв проводников.

Электрический взрыв проводников исследуется на протяжении нескольких последних десятилетий в широких диапазонах изменения рабочих условий с использованием последних достижений техники эксперимента и его диагностики [32–47]. В частности, такие эксперименты представляют большой интерес в связи с возможностью быстрого нагрева вещества до высоких температур и давлений, что позволяет исследовать теплофизические свойства и фазовые превращения при переходах через все агрегатные состояния – от твердотельного до газового. Однако механизм, приводящий к переходу от относительно медленного нагрева, сопровождающегося расширением проводника с его последующим плавлением к внезапно резкому увеличению радиуса и диспергированию, оставался неясным. Ниже, следуя [4, 48–52], рассмотрим термодинамику перехода от медленной стадии теплового расширения к быстрому взрывному изменению параметров проволоки: радиуса, сопротивления, падения напряжения на ней.

При термодинамическом анализе стадии взрывного изменения радиуса можно использовать следующие исходные положения: к моменту, предшествующему резкому увеличению сопротивления и радиуса, исследуемый образец представляет собой систему, состоящую из неоднородной жидкой сердцевины, по которой протекает ток и которая находится в термодинамическом равновесии с окружающим паром. На жидкую фазу действует сила Ампера, вызванная протекающим по проводнику током, а на непроводящий пар – нет.

Для описания перехода от медленной стадии теплового расширения жидкой проволоки к стадии резкого изменения ее параметров в первом приближении достаточно исследовать динамику предвзрывных процессов в предположении малости влияния относительного движения фаз. Это предположение основано на экспериментальных данных, в соответствии с которыми скорость видимой внешней границы проволоки до момента взрыва составляет порядка нескольких десятков метров в секунду, что намного меньше скорости звука в жидком металле и его парах. Аналогичный результат получен при численном моделировании [53]: скорость внешней границы жидкого зерна мала и составляет не более 50 м/с при нагреве вольфрамовой проволоки до  $T \approx 10$  кК.

Пусть бесконечно длинный жидкий цилиндрический проводник с током радиуса  $R$  находится

в равновесии с собственным паром при температуре  $T$ , причем проводимость пара считается пренебрежимо малой по сравнению с проводимостью проводника. Будем рассматривать задачу в цилиндрической системе координат  $(r, \varphi, z)$  с осью  $z$ , направленной по оси проводника. Плотность тока направлена вдоль оси и имеет одну компоненту  $j_z \equiv j$ . Магнитное поле, генерируемое этим током, имеет только азимутальную компоненту  $H_\varphi \equiv H$ . Компоненты  $j$  и  $H$  связаны уравнением Максвелла

$$j = \frac{c}{4\pi r} \frac{d}{dr}(rH), \quad (35)$$

где  $c$  – скорость света. На единицу объема жидкого проводника будет действовать Амперова сила

$$\mathbf{f} = -\frac{1}{c} j H \mathbf{e}_r, \quad (36)$$

Она направлена к центру проводника и в случае однородной плотности тока  $j$  имеет вид  $f = 2\pi j^2 r / c^2$  (здесь  $r$  – расстояние от оси проводника).

Уравнение (1) принимает вид

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{c} j H. \quad (37)$$

Распределение давления по проводнику описывается формулой (8), где  $P_0$  – давление на оси проводника, а потенциал амперовых сил (магнитное давление) имеет вид

$$\Pi(r) = \frac{1}{c} \int_0^r j H dr'. \quad (38)$$

Распределение химического потенциала по проводнику дается формулой (14), в которой потенциал массовой плотности сил определяется как

$$\varphi(r) = \frac{1}{c} \int_0^r j H dr'. \quad (40)$$

Запишем условия равновесия на границе раздела жидкость–пар, пренебрегая кривизной поверхности раздела. Параметрам жидкости будем приписывать индекс  $l$ , а пару –  $g$ :

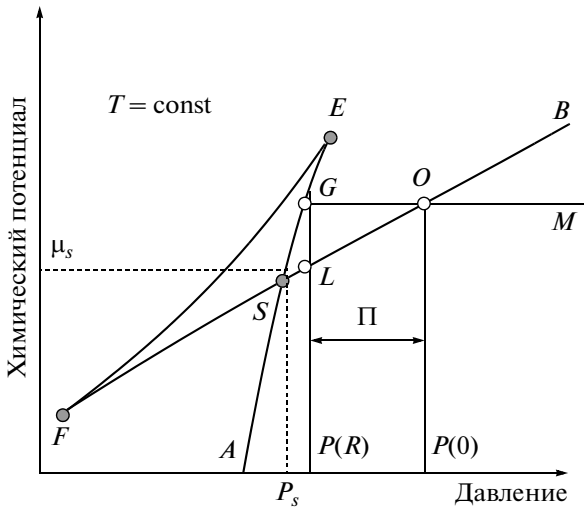
$$\mu_l(\varphi) + \varphi(R) = \mu_g(R) = M \quad (41)$$

$$P_l(R) = P_g(R) = P_l(0) - \Pi(R) \quad (42)$$

где  $\varphi(R) = \frac{1}{c} \int_0^R j_l H_l dr$  и  $P(r) = \frac{1}{c} \int_0^r j_l H_l dr$  – потенциалы массовой и объемной плотности амперовых сил соответственно. Формулу (41) можно также переписать в виде

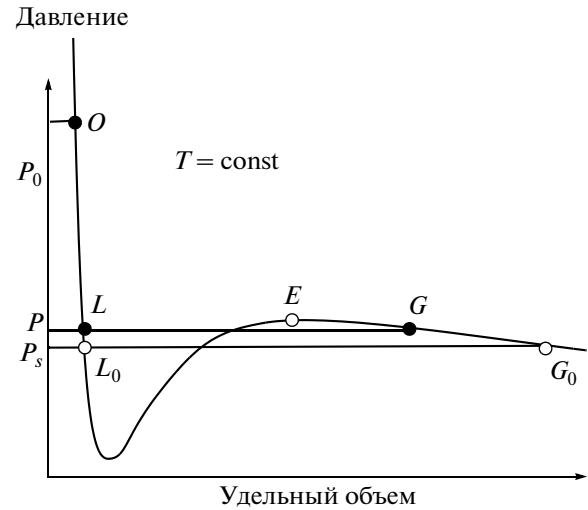
$$\mu_l(P(R) + \Pi(R)) = \mu_g(P(R)) = \mu_l(P(0)) = M \quad (43)$$

Отсюда следует, что условие термодинамического равновесия для жидкого проводника в поле амперовых сил заключается в следующем: химический потенциал жидкости на оси при давлении  $P(0)$



**Рис. 2.** Зависимость изотерм химического потенциала жидкого проводника с током (линия  $FSB$ ) и окружающих его паров (линия  $ASE$ ) от давления в поле амперовых сил:

$O$  – центр проводника,  $L$  – состояние проводника на фазовой границе,  $G$  – состояние пара на фазовой границе; линия  $M$  – значение полного химического потенциала.



**Рис. 3.** Изотерма давления в зависимости от удельного объема для жидкого проводника с током в поле амперовых сил:  $L_0$  и  $G_0$  – равновесные значения давления жидкости и пара на границе раздела фаз в отсутствие поля,  $L$  и  $G$  – равновесные значения давления жидкости и пара на границе раздела фаз в поле амперовых сил;  $O$  – давление жидкости на оси проводника в поле амперовых сил.

должен быть равен химическому потенциалу пара на границе раздела фаз при давлении  $P(R)$ .

Удобно результаты (41)–(43) представить графически. На рис. 2 это сделано в координатах химический потенциал – давление, а на рис. 3 – давление – удельный объем соответственно. На рис. 2 полный химический потенциал  $M$  равен химическому потенциалу жидкости на оси проводника (точка  $O$ ). На границе раздела фаз химическому потенциалу жидкости соответствует точка  $L$ , а пару –  $G$ . Химические потенциалы фаз различаются на величину, равную массовому потенциалу амперовых сил. На рис. 3 представлена изотерма давления в зависимости от удельного объема, соответствующая уравнению состояния ван-дер-ваальсовского типа. В отсутствие поля равновесию отвечает давление  $P_s$ , а равновесным состояниям жидкости и пара – точки  $L_0$  и  $G_0$ . При наличии поля амперовых сил равенство химических потенциалов жидкости и пара можно представить также как

$$\mu_l(P_0) = \mu_s + \int_{P_s}^{P_0} v_l dP = \mu_s + \int_{P_s}^P v_g dP = \mu_g(P). \quad (44)$$

Этому условию соответствует равенство площадей  $P_s P_0 O L_0$  и  $P_s L_0 L P$  на рис. 3. Точка  $O$  отвечает состоянию жидкости на оси проводника, точка  $L$  на границе раздела фаз. Точка  $G$  соответствует состоянию пара на границе раздела при наличии поля. Важнейший вывод, вытекающий из построений на рис. 2 и 3, состоит в том, что пар, равно-

весно сосуществующий с проводником, сжатый амперовыми силами, находится в состоянии, которое в отсутствие поля является метастабильным (пересыщенный пар). При увеличении тока в проводнике интенсивность поля амперовых сил возрастает и точка  $G$  начинает приближаться к точке  $E$ , соответствующей газовой спинодали.

Это станет более ясным, если несколько упростить уравнения (41)–(43). Допуская, что температура слабо зависит от пространственных переменных и является функцией только времени, можно линеаризовать химические потенциалы фаз по давлению:

$$\mu \approx \mu_s + \frac{P - P_s}{\rho}. \quad (45)$$

Эта линеаризация справедлива при не слишком больших отклонениях от равновесия (индексом “ $s$ ” отмечены величины, соответствующие равновесию фаз при заданной температуре в отсутствие тока). Поскольку плотность жидкости слабо зависит от давления, а значит, пренебрежимо мало изменяется по радиусу проводника, можно написать следующие соотношения:

$$(P - P_s) \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_l}\right) = \Pi \frac{\rho_g}{\rho_l}, \quad (46)$$

$$\Pi = 2\pi j^2 R^2 / c^2, \quad (47)$$

где  $P$  – давление жидкости и газа на фазовой границе, а  $\rho_g$  и  $\rho_l$  – плотность газа и жидкости на границе раздела. Из формул (46), (47) следует, что на границе раздела фаз давление жидкости и пара

всегда выше значения  $P_s$ , отвечающего равновесию в отсутствие тока.

#### 4.1. Расчет параметров взрыва проводника

На рис. 4 приводится фазовая диаграмма вольфрама. Она построена для реального эксперимента по взрывающимся проволочкам и соответствует условиям, когда радиус проводника  $R = 0.15$  мм, длина  $l = 8.7$  см при параметрах внешнего контура с индуктивностью  $L = 4.5$  мкГн, емкостью  $C = 6$  мкФ в случае напряжения  $U = 20$  кВ. Изотермы химических потенциалов газа и жидкости, рассчитаны в соответствии с широкодиапазонным полуэмпирическим уравнением состояния [54, 55]. Как видно, имеется полное соответствие с рис. 1, построенным на основании качественных соображений.

Рассмотрим образование капель критического размера. Поскольку в рассматриваемом приближении амперова сила действует только на жидкую сердцевину, то это приводит к следующим результатам: (а) – сжатое жидкое вещество (его параметры будут находиться между точками 0 и  $L$  на рис. 4) не достигает параметров, соответствующих кипению; (б) – давление пара (точка  $G$ ), сосуществующего в равновесии с поверхностью жидкой сердцевины (точка  $L$ ), превышает давление насыщения  $P_s$  (точка  $S$ ) при заданной температуре, т.е. пар является пересыщенным по отношению к жидкости без поля. В таком паре при определенной степени пресыщения возможно образование растущих капель жидкости критического размера, поскольку на капельки жидкости амперовы силы не действуют.

Для определения условий образования таких капель в пересыщенном паре, окружающем проводник с током, воспользуемся результатами теории гомогенной нуклеации [7–9]. Согласно этой теории вероятность возникновения жидкой капельки пропорциональна:

$$\exp(-A/T) \quad (48)$$

Здесь  $A$  – минимальная работа, необходимая для ее образования. Эту минимальную работу для сферической капельки радиуса  $r_d$  можно найти из выражения

$$A = 4\pi r_d^2 \sigma - \frac{4\pi r_d^3}{3} \left[ (P_g - P_s) \left( \frac{\rho_l}{\rho_g} - 1 \right) \right], \quad (49)$$

где  $\sigma(T)$  – поверхностное натяжение. В равновесии с пересыщенным паром, с одной стороны, может быть жидкость проводника с током, а с другой – жидкая капелька, образованная конденсированными парами. Давление и химический потенциал такой капельки и жидкости на оси проводника должны совпадать.

Минимум работы  $A$  (как функции радиуса  $r_d$ ) будет достигнут для следующих значений крити-

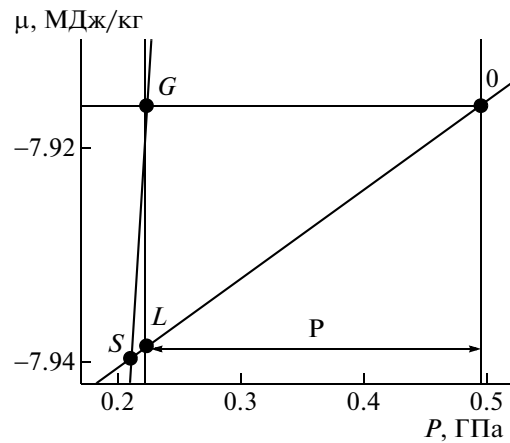


Рис. 4. Изотермы химического потенциала жидкости ( $SO$ ) и пара ( $LG$ ) в зависимости от давления для вольфрамового проводника. Обозначения те же, что и на рис. 3.

ческого радиуса и работы по образованию капли критического размера

$$r_d = \frac{2\sigma}{\Pi}, \quad (50)$$

$$A_d = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Pi)^2}, \quad (51)$$

где  $\Pi$  определяется формулой (6). Поверхностное натяжение  $\sigma(T)$  находилось по данным [56]

$$\sigma(T) = \sigma_{w0} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^\theta \quad (52)$$

где  $\sigma_{w0}$  – поверхностное натяжение при температуре плавления;  $T_c$  – критическая температура,  $\theta = 1.25$  – критический индекс.

При температуре  $T \sim 10$ – $14$  кК плотность равновесных паров равна  $n = 5 \times 10^{20}$ – $3 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Равновесная концентрация ионов вольфрама, рассчитанная по формуле Саха, составляет  $n_i = (10^{19}$ – $1.8 \times 10^{20})$  см<sup>-3</sup>, дебаевский радиус изменяется от  $r_d \sim 17 \times 10^{-8}$  до  $6 \times 10^{-8}$  см. Следовательно, в случае зародышей, размер которых сравним с этим радиусом или меньше него, необходимо учесть роль заряженных частиц в процессах нуклеации [56–63]. На расстояниях, превышающих дебаевский радиус, это влияние будет незаметно, так как поле индивидуального заряда проявляется только внутри сферы такого радиуса.

Выражения, определяющие критический радиус и работу, необходимую для образования жидкой капельки критического радиуса на ионе при условии, что размер этой капельки может быть как меньше, так и больше дебаевского радиуса, можно записать в соответствии с [59]:

$$A_c = 4\pi r_d^2 \sigma_w - \frac{4\pi r_c^3}{3} \left[ (P_g - P_s) \left( \frac{\rho_d}{\rho_g} - 1 \right) - \frac{3e^2}{8\pi r_d^4} \right], \quad (53)$$

$$(P_g - P_s) \left( \frac{\rho_l}{\rho_g} - 1 \right) = \frac{2\sigma}{r_d} - \frac{e^2}{8\pi r_d^4} = \Pi. \quad (54)$$

Система (53)–(54) имеет два решения. Первое из них соответствует малым критическим размерам, когда каждое из слагаемых в правой части (53) велико по сравнению с их разностью. Это решение является известным решением Рэля, его можно записать следующим образом

$$r_d = \left( \frac{e^2}{16\pi\sigma} \right)^{1/3}. \quad (55)$$

В этом случае электрическая поверхностная сила уравнивается силой поверхностного натяжения. Так как при этом достигается минимум работы  $A$ , капли такого размера устойчивы и фактически являются кластерными ионами, характерными для плазмы паров металлов [60, 61]. Для вольфрамового проводника при изменении температуры в диапазоне  $T \sim 7$ – $14$  кК размер этих капель изменяется незначительно,  $r_d = (1.5$ – $3) \times 10^{-8}$  см, и не превышает дебаевский радиус. Такие “капли” содержат 1–5 атомов.

В случае, когда второе слагаемое в правой части (54) пренебрежимо мало, можно получить решение, соответствующее большим значениям  $r_d$  и максимуму функции  $A$ . Размер больших капель, отвечающих этому максимуму, в том же диапазоне температур изменяется от  $r_d = 9 \times 10^{-7}$  до  $10^{-7}$  см соответственно. Поскольку эти значения превышают соответствующие дебаевские радиусы, влияние заряда иона на процессы нуклеации для капель такого размера становится несущественным.

При некотором критическом значении степени пересыщения пара критические радиусы, соответствующие минимуму и максимуму работы, начинают совпадать, т.е. экстремумы зависимости  $A$  от размера зародыша исчезают. При этом жидкие капли всех размеров начинают расти [59]. Степень пересыщения в рассматриваемом режиме нагрева вольфрамового проводника заметно ниже этой критической величины, поэтому далее будет рассматриваться только случай образования зародышей критического радиуса.

Среднее время ожидания появления зародыша критического размера ( $\tau$ ) в объеме метастабильного пара  $V_l$  записывается в виде [8, 9]

$$\tau = (BnV_l)^{-1} \exp\left(\frac{A_c}{kT}\right), \quad (56)$$

где  $n$  – число центров зародышеобразования в единице объема,  $B \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$  – кинетический коэффициент,  $k$  – число Больцмана; работа  $A_d$  выражается формулой (53).

Вследствие экспоненциальной зависимости  $\tau$  от температуры можно предположить, что существует некоторое пороговое ее значение, при котором время ожидания появления зародыша критического радиуса станет сравнимым с характерным временем процесса. Для режима нагрева проволоки, описанного в [53], эта величина составляет десятки доли микросекунды. Следовательно, необходимо сравнить ее со временем, за которое могут возникнуть капельки критического размера  $r_d$  в слое толщиной  $R_r$  вблизи границы раздела фаз жидкий проводник–пар,  $V_l = 2\pi R_l R_r l$ , объем этого слоя,  $l$  – длина проводника.

Зародыши малых размеров, образующиеся на ионах, существуют в большом количестве практически всегда, поскольку время их ожидания составляет  $\tau_k \sim 0.6$  мкс уже при  $T \approx 6$  кК и экспоненциально быстро уменьшается с ростом температуры. При определенной температуре резко увеличивается число капель больших размеров. Когда среднее время ожидания появления такого зародыша в режиме микросекундного взрыва будет соизмеримо с  $\tau_e \sim 0.1$  мкс, появление и рост жидких капелек критического размера, возникающих в приповерхностном слое пересыщенных паров, может оказать заметное влияние на баланс фаз.

Для вольфрама температура, при которой начинается катастрофически быстрый рост капель большого размера, равна  $T_l \approx 13.8$  кК. Значение этой температуры слабо зависит от некоторого произвола в выборе толщины пограничного слоя. Так, в расчетах использовались два значения, отличающиеся на порядок:  $R_r \sim 2r_c$  и  $20r_c$  – и при этом пороговые температуры отличались менее чем на 0.3%. Варьируя величину  $R_r$ , мы фактически меняем предэкспоненциальный множитель, что должно незначительно сказаться на значении пороговой температуры.

#### 4.2. Область фазового взрыва жидкого проводника с током на фазовой диаграмме

Если система “проводник с током – пар” становится неустойчивой, она должна перейти в новое состояние с меньшим значением полного химического потенциала. Минимальным значением химического потенциала вещества до распада обладали состояния жидкого проводника на границе раздела фаз (точка  $L$  на рис. 4). После распада полный химический потенциал непроводящей системы “жидкие капли – пар” должен быть равен этому минимальному значению. В соответствии с [53] момент времени, в который эта температура будет достигнута, равен  $t \approx 6.2$  мкс, что совпадает с началом интенсивного расширения проволоки (стрелка на рис. 5). Таким образом, можно сделать вывод, что для рассматриваемого режима нагрева проволоки нуклеация перегре-

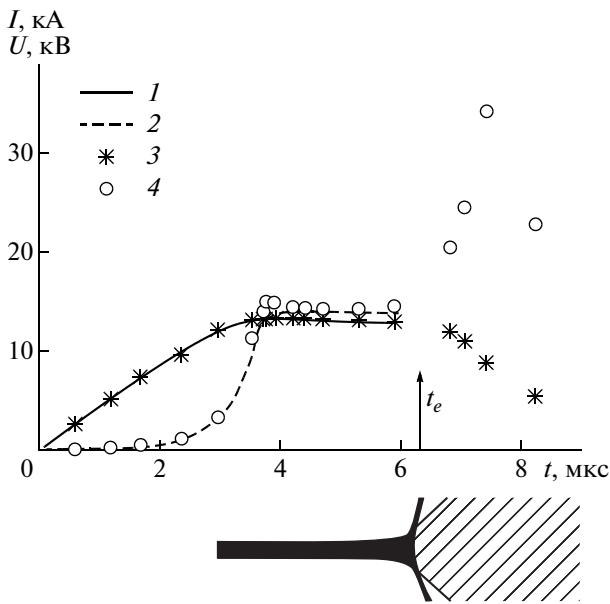


Рис. 5. Осциллограммы тока и напряжения, а также фотограмма сечения [47] при нагреве вольфрамовой проволоочки мощным импульсом тока (косая штриховка – область, в которой зарегистрировано собственное свечение взрывающейся проволоочки); стрелка – момент начала резкого увеличения радиуса и сопротивления проволоочки; 1 и 2 – расчетные кривые тока и напряжения [53]; 3 и 4 – экспериментальные значения тока и напряжения [47]

того пара является спусковым механизмом фазового взрыва, и, как следствие, электрического взрыва проволоочки в целом.

Как только параметры пара достигнут величин, соответствующих спинодали, термодинамическая система становится абсолютно неустойчивой и беспороговым образом переходит в другое состояние. В данном случае это будет двухфазная система, состоящая из капель, диспергированных в паре, причем состояние капель, равновесных данному пару, будет соответствовать параметрам в точке 0 на рис. 4. Но капли могут появиться и при меньшем, чем предельное, пересыщении, соответственно диспергирование всей системы “жидкая сердцевина-пар” также может произойти раньше. Можно условно назвать эти два случая беспороговым спиноподальным механизмом фазового взрыва (СМВ)[4, 48, 49] и нуклеационным пороговым механизмом взрыва (НМВ) [50–52], при котором пороговые эффекты определяются работой зародышеобразования капель.

Параметры на линии нуклеации, соответствующие такому пересыщению пара, при котором начинается лавинообразный рост капель, определяются временем  $\tau$  ожидания появления жидких зародышей критического размера  $r_d$  в объеме  $V$ , пересыщенного пара, которое определяется формулой (5). Используя выражение (51) для работы

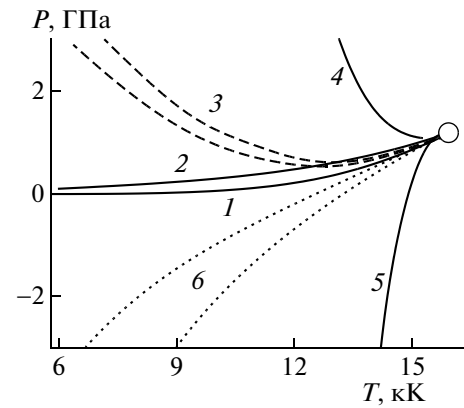


Рис. 6. Фазовая диаграмма вольфрама в координатах давление – температура: 1 – бинадаль жидкость-газ, 2 – газовая спиноподаль; область между линиями 3 – начало нуклеации в газовой фазе НМВ (неограниченный рост капелек жидкости); 4 – СМВ; 5 – жидкостная спиноподаль.

формирования критического зародыша  $A_d$ , можно получить следующее выражение:

$$\Pi = \left( \frac{16\pi\sigma^3}{3kT\xi} \right)^{0.5} \quad (57)$$

Здесь  $\xi = \ln(\tau nBV)$  – единственный параметр, который зависит от времени  $\tau$  и поэтому может рассматриваться как мера частоты зародышеобразования. Логарифмическая зависимость параметра  $\xi$  от его аргументов позволяет надеяться на достижение приемлемой точности для его оценки, даже если мы знаем только порядок величин этих аргументов или диапазон их допустимых значений. Были проанализированы данные ряда экспериментов [34, 35, 38–43], для того чтобы получить оценку  $\xi$ . При этом оказалось, что в экспериментах как с тугоплавкими, так и с легкоплавкими металлами диапазон изменения параметра  $\xi$  достаточно узок и лежит в интервале 32–41.

Узкий диапазон значений параметра  $\xi$  в уравнении (57) ограничивает диапазон допустимых состояний вещества в момент электрического взрыва проволоочки. Эти состояния можно изобразить на фазовой диаграмме в  $P$ – $T$  плоскости. Как пример на рис. 6 изображены возможные состояния при взрыве вольфрамовых проволоочек. Кривые 1, 2 и 5 бинадаль, газовая и жидкостная спиноподаль вольфрама, вычисленные в соответствии с полуэмпирическим уравнением состояния [54]. Семейство кривых 3 представляет возможные состояния жидкого вольфрама на оси проволоочки непосредственно в момент взрыва (НМВ) для  $\xi = 30$  и 50 соответственно. Давление на оси вычислено по соотношению

$$P = P_s + \Pi \left( \frac{P_g}{\rho_l} + 1 \right) \quad (58)$$

Соответствующее давление пара может быть найдено по формуле

$$P_g = P_s + \Pi \frac{\rho_g}{\rho_l} \quad (59)$$

Для указанного диапазона параметра  $\xi$  оно незначительно отличается от давления насыщения (кривая 1 на рис. 6), следовательно, достижимое пересыщение пара мало при любых температурах.

Приведенное уравнение для давления на оси жидкой сердцевинки остается верным и в случае СМВ, изменяется только соотношение для разности давлений

$$\Pi = (P_{gs} - P_s) \frac{\rho_l}{\rho_g}, \quad (60)$$

где  $P_{gs}$  — давление на газовой спиноподале. В случае спиноподального механизма взрыва пересыщение пара значительно больше, чем при нуклеационном, как следствие, существенно выше и достижимые давления на оси жидкой сердцевинки (сравните кривые 3 и 4 на рис. 6).

Следует ожидать, что нуклеационный механизм взрыва имеет место в большинстве случаев, т.е. существенно взрыв будет происходить, когда осевые слои проволоки достигнут параметров, соответствующих линии нуклеации. В дальнейшем анализ проводится главным образом для случая НМВ, а СМВ используется для иллюстрации теоретически допустимого предела при электрическом взрыве.

## 5. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ И ОСОБЕННОСТИ РАВНОВЕСИЯ ФАЗ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Вопросу о влиянии внешних электрических полей на условия равновесия фаз и образование зародышей новой фазы в литературе уделяется значительное внимание и он рассматривался в ряде монографий и статей [1, 2, 64–86]. Образование зародышей, в той или иной мере соприкасающихся с электродами, играет важную роль для физики кипения, кавитации, предпробойных и других явлений в присутствии электрических полей. Давно установлено, что электрическое поле облегчает конденсацию пересыщенного пара, уменьшая критический размер капелек в объеме и снижая работу, необходимую для их образования. По вопросу образования пузырьков пара в перегретой жидкости в литературе долгое время имело место противоречие. Согласно теоретическим работам [67, 69, 75], основанным на анализе изменения энергии поля, вызванного появлением зародыша, электрическое поле должно затруднять образование зародыша паровой фазы в объеме перегретой жидкости. Экспериментальные исследования предпробойного состояния жидких диэлектриков [78, 79] показали, что при повыше-

нии напряженности электрического поля на электродах возникают пузырьки пара. В ряде других экспериментов [72–77] импульсное электрическое поле, приложенное к диэлектрику, инициировало вскипание перегретой жидкости, т.е. способствовало образованию пузырьков. В работах [72, 74, 76] для объяснения причин возникновения пузырьков пара на электродах был выдвинут ряд гипотез. Например, газовыделение на электродах с последующим джоулевым нагревом и пробоем жидкости [72, 74] или существование двойного электрического слоя на границе жидкость – стенка ячейки, способствующего образованию газовой фазы и другие. В специально поставленных экспериментах [73] электроды изолировались от жидкости стеклянной оболочкой, подавляющей газовыделение. Тем не менее они подтвердили интенсификацию вскипания в электрическом поле. В гипотезе о двойном слое неясны причины его возникновения, а также остается неопределенной величина его заряда. С точки зрения авторов [77] на парообразование в жидкости может оказать влияние движение, вызванное действием электрических сил.

В нашей работе [83] было отмечено, что минимальную работу, необходимую для образования зародыша, следует находить на основе анализа изменения большого термодинамического потенциала  $\Omega = -PV$ , где  $P$  — давление,  $V$  — объем, вызванного появлением зародыша в присутствии электрического поля, поскольку процесс образования зародышей происходит при постоянстве полного химического потенциала системы и температуры. В таком случае электрическое поле вызывает уменьшение изменения этого термодинамического потенциала, что способствует образованию зародышей.

В общем случае, когда зародыш новой фазы, возникающий в основной диэлектрической среде, частично или полностью соприкасается с источником поля (электродом), записывается изменение соответствующего термодинамического потенциала  $\Delta\Omega$ , вызванное появлением зародыша. Оно зависит от производной по объему от изменения энергии электрического поля — индуцированного полем давления. Стандартным образом находится критический размер зародыша и работа зародышеобразования при критическом значении радиуса. Анализируется зависимость этих величин от поля. Показано, что поле способствует образованию как пузырьков пара, так и капелек жидкости. Эффект заметно усиливается, когда зародыши контактируют с источниками поля (электродами). Это обстоятельство проясняет причину преимущественного возникновения пузырьков пара на электродах при приложении внешнего электрического поля к жидким диэлектрикам.

5.1. Условия на границе раздела фаз двух диэлектрических сред в присутствии электрического поля

Пусть одна из фаз (зародыш) имеет малые размеры и возникает внутри основной протяженной фазы, находящейся в метастабильном состоянии в присутствии электрического поля. Речь пойдет об образовании капелек жидкости в переохлажденном паре или пузырьков пара в перегретой жидкости. Величины, относящиеся к зародышу, будем отмечать индексом "1", тогда как индекс "2" будет использоваться для обозначения величин материнской фазы.

При условии постоянства температуры и полного химического потенциала зародыша и среды работа образования зародыша может быть записана как

$$A = \sigma S - V(P_1 + \Pi_1 - P_2 - \Pi_2) + V\rho_1(\mu_1 + \varphi_1 - \mu_2 - \varphi_2) \quad (63)$$

где  $S$ ,  $V$  – площадь поверхности и объем зародыша. В формулу (63) входят разности давлений и полных химических потенциалов между зародышем и окружающей средой в присутствии электрического поля. Без поля эти величины равны разности давлений и химических потенциалов вещества фаз. В присутствии поля в разность давлений в фазах и разность химических потенциалов входят индуцированные полем дополнительные слагаемые. Общие выражения для разностей давлений и химических потенциалов на границе раздела двух диэлектрических сред имеют вид (2), (22). Для электрического поля потенциалы массовой и объемной плотности сил имеют вид

$$\Pi = -\frac{E^2}{8\pi}\rho\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T; \quad \varphi = -\frac{E^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T, \quad (64)$$

$$\mu_1(P_1) - \frac{E_1^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\rho_1}\right)_T = \mu_2(P_2) - \frac{E_2^2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\rho_2}\right)_T, \quad (65)$$

где  $P_1, P_2, \mu_1, \mu_2, \rho_1, \rho_2$  – давления, химические потенциалы и плотности на границе раздела фаз. Напряженности электрического поля на границе раздела  $E_1$  и  $E_2$  связаны соотношениями

$$E_1^2 = E_n^2 + E_t^2; \quad E_2^2 = E_n^2\varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2 + E_t^2. \quad (66)$$

Здесь  $E_n$  и  $E_t$  – нормальная и тангенциальная составляющие напряженности поля в первой среде и  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – диэлектрические постоянные для зародыша и окружающей среды. В уравнении (21)  $\Sigma$  – поверхностная электрическая сила, связанная с различием диэлектрических проницаемостей сред. Эта сила всегда направлена в сторону среды с меньшей диэлектрической проницаемостью и определяется как [1]

$$\Sigma = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{8\pi}\left(E_t^2 + E_n^2\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right). \quad (67)$$

Работа образования зародыша (63) будет иметь экстремум, когда

$$\frac{\delta A}{\delta V} = P_\sigma - P_1 - \Pi_1 + P_2 + \Pi_2 + \quad (68)$$

$$+ \rho_1(\mu_1 + \varphi_1 - \mu_2 - \varphi_2) = 0,$$

где величина  $P_\sigma = \sigma\delta S/\delta V = \sigma(1/\mathfrak{R}_1 + 1/\mathfrak{R}_2)$  связана с кривизной поверхности раздела. В отсутствие поля формулы (64), (68) приводят к условиям равновесия фаз для поверхности с кривизной  $\mu_1(P_1) = \mu_2(P_2)$  и  $P_1 = P_2 + P_\sigma$ .

Линеаризуя химические потенциалы в (65) по давлению в окрестности точки  $P_s$ , соответствующей равновесию фаз в отсутствие поля, получим вместо уравнения (65) следующее соотношение, не содержащее химических потенциалов:

$$\Delta p = P_\sigma + \Sigma, \quad (69)$$

где

$$\Delta p = (P_s - P_0)\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \quad (70)$$

и  $P_0$  – давление в точке, где поле отсутствует.

$$P_0 = P_2 - \frac{E_2^2\rho_2}{8\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial\rho_2}\right)_T. \quad (71)$$

Отметим, что в равновесии разность между давлением вещества и электрострикционным давлением приблизительно остается постоянной, поэтому можно допустить, что значение  $P_0$  постоянно для каждой точки среды. Как видно, вклад электрострикционных сил непосредственно не входит в условие механического равновесия (69). Используя уравнение (69), уравнение (63) для работы можно представить в виде

$$A = \Delta\Omega = \sigma S - (\Delta p + \Sigma)V. \quad (72)$$

Уравнения (69) и (72) дают хорошо известные формулы для критического радиуса зародыша  $R_{c0} = 2\sigma/\Delta p$  и работы его образования,  $A_{c0} = 4\pi\sigma R_{c0}^3/3$ , когда поле отсутствует, а зародыш имеет сферическую форму. В присутствии поля для сферического зародыша удобно переписать эти формулы в безразмерном виде, вводя величины

$$r = R/R_{c0} = (1 - Z(r))^{-1}, \quad (73)$$

$$a(r) = A/A_{c0} = (1 - 5Z(r))(1 - Z(r))^{-3},$$

где

$$Z(r) = \Sigma/\Delta p \quad (74)$$

Величина  $Z(r)$  положительна для пузырьков и отрицательна для капелек.

Поэтому критический радиус в присутствии поля для пузырьков больше, а для капелек меньше, чем в отсутствие поля. Что касается безразмерной работы  $a(r)$ , то для положительных значений  $Z(r)$  (пузырьки) она меньше, чем в отсутствие поля. Для отрицательных  $Z(r)$  (капельки) величина

на  $a(r)$  может как убывать, так и возрастать относительно значений без поля в зависимости от поведения функции  $Z(r)$ .

## 5.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ

### 5.2.1. Поверхностная электрическая сила

Влияние электрического поля на критический радиус зародыша и на работу его образования (73) проявляется через поверхностную электрическую силу (67). Эта сила может быть найдена непосредственно по уравнению (67) варьированием  $W$  по объему зародыша при условии, что источники поля фиксированы. Однако удобнее сначала вычислить величину  $W$  и затем дифференцировать ее по параметрам, определяющим размер зародыша. При этом можно не учитывать зависимость диэлектрической проницаемости от плотности, которая приводит к появлению электрострикционных сил, поскольку они не дают вклада в окончательные выражения для критического радиуса зародыша и работы.

Рассмотрим пример вычисления поверхностной электрической силы, когда зародыш новой фазы радиуса  $R$  локализуется на шарике радиуса  $a$  с зарядом  $Q$ . Для этого случая простые вычисления дают

$$W = \frac{Q^2}{2} \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{R} \right). \quad (75)$$

Поверхностная сила  $\Sigma$  получается из этого выражения дифференцированием по объему зародыша  $V = 4\pi R^3/3$ . Это дает

$$\Sigma = \frac{dW dR}{dR dV} = \frac{Q^2}{8\pi} \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \frac{1}{R^4} \quad (76)$$

Примечательно, что изменение энергии поля (75) зависит от радиуса заряженного шарика и расходится, когда последний стремится к нулю. Поверхностная же сила (76) не зависит от этого радиуса.

В случае, когда зародыш возникает вдали от заряженного центра на расстоянии  $y$ , поле внутри зародыша можно считать однородным. Изменение энергии поля за счет возникновения зародыша имеет вид [1]

$$W = \frac{Q^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)R^3}{2(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_2 y^4}. \quad (77)$$

Соответствующая поверхностная сила

$$\Sigma = \frac{3Q^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_2 y^4} \quad (78)$$

не зависит от размера зародыша.

**5.2.1.1 Критический радиус и работа зародышеобразования.** Введем безразмерную степень пересыщения  $S$

$$S = \left( \frac{P_s - P_0}{P_0} \right) \left( 1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right), \quad (79)$$

а также безразмерное поле  $F$ , которое для заряженного центра

$$F = \frac{Q^2}{8\pi R_{c0}^4 P_0 S} \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right), \quad (80)$$

а для однородного поля

$$F = \frac{3Q^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\varepsilon_2 y^4 S R_{c0}^4 P_0}. \quad (81)$$

Величину  $Z$ , определяемую согласно формуле (74), тогда можно записать как  $Z = \frac{\Sigma}{\Delta p} = \frac{F}{r^4}$  для заря-

женного центра и  $Z = \frac{\Sigma}{\Delta p} = F$  для однородного поля. В общих случаях безразмерная работа (73) может быть представлена как

$$a = 5r^2 - 4r^3. \quad (82)$$

Уравнение для критического радиуса, когда зародыш образуется на заряженном центре, имеет вид

$$F = r^4(1 - 1/r), \quad (83)$$

а в однородном поле

$$F = 1 - 1/r. \quad (84)$$

Зависимости критического радиуса  $r(F)$  и работы, необходимой для образования зародыша критического размера  $a(F)$ , от безразмерного поля  $F$  представлены на рис. 7 для обоих случаев. С ростом поля критический радиус для пузырьков (положительные значения  $F$ ) возрастает, тогда как работа по их образованию падает с ростом поля. Для капелек (отрицательные значения  $F$ ) критический радиус в однородном поле уменьшается с ростом поля. Работа в интервале  $-0.57 < F < 0$  слегка возрастает. Функция  $a(F)$  имеет максимум, когда  $F = -1/5$  и  $r(F) = 5/6$ . Значение работы в точке максимума равно  $a(-1/5) = 125/102$ . Однако при  $F < -0.57$  работа уменьшается. Критический радиус капелек на заряженном центре принимает два значения, соответствующие максимуму и минимуму функции  $a(F)$ . Эти значения совпадают, когда поле  $F = -(3/4)^3/4 \approx -0.105$ . Капельки всех размеров растут, и для возникновения жизнеспособного зародыша нет необходимости преодолевать барьер [66], когда поле  $F < -0.105$ .

Таким образом, минимальная работа образования определяется не самим изменением энергии поля, связанным с этим процессом, а производной от этой энергии по объему зародыша, т.е. индуцированным полем изменением разности давлений фаз. Анализ образования зародышей новой фазы в присутствии электрического поля на основе изменения большого термодинамического потенциала показывает, что поле облегчает

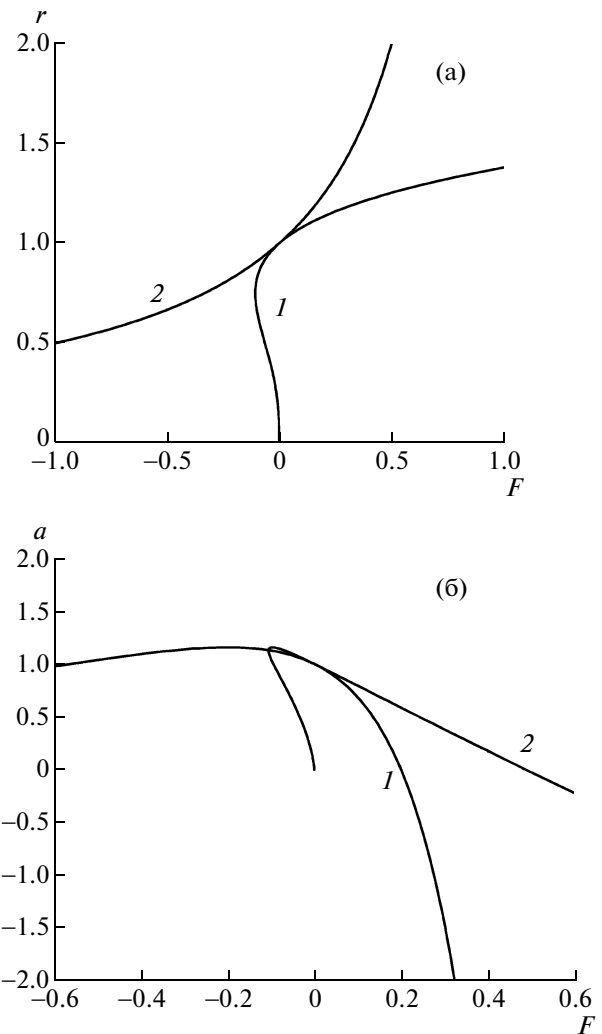


образование пузырьков пара в перегретой жидкости. Поле также облегчает появление капелек жидкости в пересыщенном паре, если его значение превысит некоторое пороговое значение.

Учет несферичности зародыша, возникающей вследствие воздействия поля, не изменяет этих выводов [83–86]. Результаты расчета времени ожидания возникновения зародышей в перегретых метастабильных жидкостях  $\tau$  в зависимости от напряженности электрического поля для условий опытов [63, 64] удовлетворительно согласуются с опытными данными и качественно верно отражают зависимость  $\tau(E)$ . В нашей работе [85] выполнены детальные расчеты работы зародышеобразования и критических размеров зародышей в метастабильных диэлектрических жидкостях в зависимости от расстояния от электрода. Показано, что работа зародышеобразования минимальна в том случае, когда зародыш образуется непосредственно на электроде и во всех случаях при наличии поля  $A_c$  меньше, чем при его отсутствии. Влияние поля особенно существенно при образовании пузырьков пара непосредственно на электроде, что вполне согласуется с выводами [83–85] для зародышеобразования на заряженном центре и в однородном поле. Эти результаты дают качественное объяснение явлению предпробойной кавитации жидких диэлектриков на электродах, наблюдавшемуся в [78–81] и многих других работах и указывают на возможность уменьшения гистерезиса закипания (нуклеации) в диэлектрических жидкостях с использованием неоднородных внешних электрических полей, что весьма важно при создании нового теплообменного оборудования. Такая возможность обсуждалась ранее в печати, однако существовавшие экспериментальные и теоретические результаты не позволяли сделать надежного вывода (см. обзоры [58, 87]). Экспериментальное исследование влияния электрического поля на теплообмен на начальном участке кривой кипения [88] подтвердило основные выводы работ [83–86].

*5.3. Опыты по вскипанию жидкого азота на обогреваемых поверхностях при воздействии внешнего электрического поля*

Такие опыты проводились при атмосферном давлении в условиях большого объема при граничных условиях II рода [88]. Использовались рабочие участки в виде плоской полированной пластины (NiCr) с концентратором напряженности поля в виде приваренного к ее поверхности выступа — штырька диаметром 100 мкм. Таким образом создавалась локальная напряженность неоднородного электростатического поля  $E \geq 10^6$  В/см. Изменялись тепловой поток и температура подложки под выступом и в четырех точках на различных расстояниях от него для первого образца и темпе-



**Рис. 7.** Зависимость (в безразмерных единицах) критического радиуса — (а) и работы, необходимой для образования зародыша — (б), от поля: 1 — заряженный центр, 2 — однородное поле.

ратура подложки гофрированной пластины в точке максимальной кривизны и четырех точках по обе стороны от нее. Результаты одной из серий опытов представлены на рис. 8. По опытными данным [88] можно сделать следующие выводы:

- практическое совпадение конвективных ветвей при наличии и в отсутствие поля свидетельствует о малом влиянии электроконвекции на теплообмен в условиях опытов,
- наличие неоднородного внешнего электрического поля приводит к уменьшению перегревов подложки, соответствующих началу и прекращению кипения, и к уменьшению гистерезиса закипания,
- наличие неоднородного внешнего поля вызывает максимальную интенсификацию локального теплообмена на начальных участках кривой

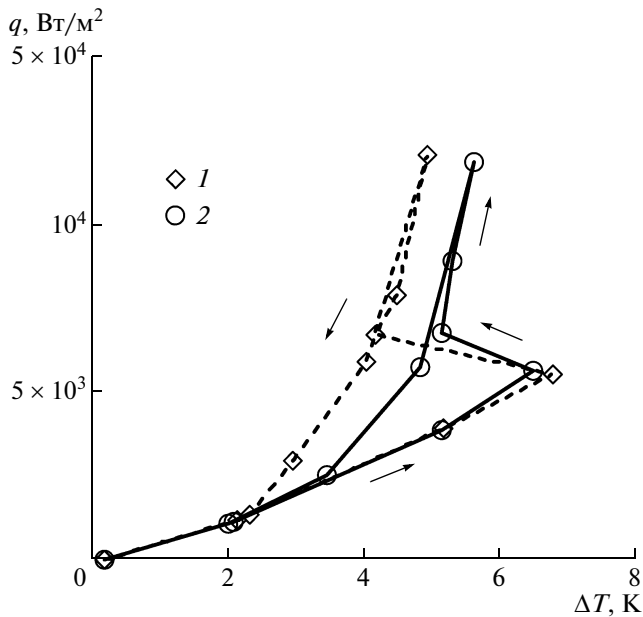


Рис. 8. Начальный участок кривой кипения: в присутствии (1) и в отсутствие (2) электрического поля.

кипения в местах с минимальной напряженностью поля на обогреваемой поверхности, которые являются полевыми ловушками для пузырьков пара.

В экспериментах [88] обнаружен эффект интенсификации локального теплообмена на начальном участке кривой кипения в местах полевых ловушек, т.е. областях с минимальной напряженностью поля. Он определяется действием двух факторов: облегченным зародышеобразованием в местах максимальной напряженности поля и перемещением образовавшегося пузырька под действием электрофоретических сил в места «полевых ловушек», где пузырек вырастает до отрывного размера, существенно превышающего отрывной диаметр в отсутствие поля. Увеличение отрывного диаметра и времени роста пузыря в полевой ловушке связано с уменьшением интегральной силы плавучести за счет диэлектрофоретической силы, действующей на пузырек в неоднородном поле.

Результаты [83–88] разрешают отмеченные выше противоречия опубликованных ранее экспериментальных и теоретических работ и открывают новые возможности интенсификации теплообмена при кипении диэлектрических жидкостей с использованием внешних электрических полей.

## 6. ЭФФЕКТЫ КАВИТАЦИИ В МИКРОМАСШТАБАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛЕЙ

В сильных и быстро нарастающих внешних электрических полях поверхностная сила (67) существенно превосходит амперовы силы и приповерхностный слой материала переходит в растянутое метастабильное состояние, что при высоких напряженностях поля может приводить к кавитации и разрушению материала. Эти эффекты особенно существенны в микромасштабах (для микронееднородностей на поверхности) и при малых временах воздействия поля, когда разрушение (эрозия) материала определяется не ростом имевшихся в нем микротрещин, а возникновением и слиянием вновь образующихся при кавитации каверн.

### 6.1. Кавитационный взрыв расплавленных микроострий

В работах Г.А. Месяца с сотрудниками [89, 90] установлено, что в условиях локального усиления электрического поля вблизи микроострия взрывной электронной эмиссии предшествуют микровзрывы вершины острия. При плотности тока  $j > 108 \text{ А/см}^2$  микроострие на поверхности катода получает энергию  $\sim 104 \text{ Дж/г}$  после чего взрывается. При этом автоэлектронный ток переходит в ток взрывной электронной эмиссии, а на катоде остаются следы в виде кратера. В работах [91–94] рассмотрены электрогидродинамические процессы, происходящие в плазменном состоянии после разрушения катодного микроострия. Возможная роль перегрева металла при микровзрыве обсуждается в работе [95]. Однако физическая природа процессов, приводящих к микровзрывам на поверхности катодов (эктонам), оставалась не вполне выясненной. Результаты экспериментов [89, 90] указывают на определяющую роль внешнего электрического поля при взрыве микроострий: изменение напряженности поля менее чем в два раза приводит к изменению времени задержки микровзрыва на семь порядков. Анализировались эксперименты, в которых измерялось время задержки взрыва вольфрамового микроострия с радиусами закругления, изменяющимися в диапазоне  $0.05\text{--}0.3 \text{ мкм}$  в зависимости от напряженности поля на острие, меняющейся в пределах  $70\text{--}130 \text{ МВ/см}$ , диапазон плотности тока  $(4.5\text{--}220) \times 10^{11} \text{ А/м}^2$ . Такой взрыв микроострия приводит к увеличению разрядного тока от  $10^{-2}$  до  $1 \text{ А}$ .

В отличие от фазового электровзрыва проводников, рассмотренного выше, взрыв микроострий на катоде происходит в сильном электрическом поле. Это поле индуцирует на границе раздела жидкость–газ поверхностную силу (67), направленную в сторону пара и растягивающую

металл. Для поля, нормального к границам микроострия, имеем

$$\Sigma = \frac{\varepsilon_g - \varepsilon_l}{8\pi\varepsilon_l} E_g^2 \varepsilon_g, \quad (85)$$

где индексами  $g$  и  $l$  обозначены газовая и жидкая фазы. Считая газ неполярным и непроводящим с  $\varepsilon_g \approx 1$  на границе с металлическим острием, получаем  $\Sigma \approx -E_g^2/8\pi$ . Как показывают оценки [96] в условиях экспериментов [89, 90] эта сила значительно превосходит капиллярное давление и амперову силу, т.е. параметры состояния жидкого микроострия соответствуют метастабильному растянутому состоянию. При достижении предельной степени растяжения происходит взрывообразная кавитация, сопровождаемая импульсом давления, в результате которой микроострие разрушается, превращаясь в мелкодисперсную смесь капелек в паре.

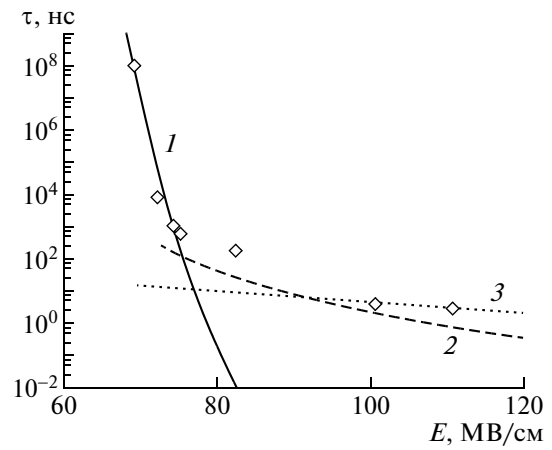
Напряженность электрического поля внутри металлического микроострия мала по сравнению с напряженностью поля снаружи. В такой ситуации давление и химический потенциал критического зародышевого пузырька внутри микроострия совпадают с давлением и химическим потенциалом пара, находящегося в равновесии с металлической фазой снаружи. Действуя как в разделе 5.2.2, для критического радиуса  $a_c$  и работы зародышеобразования  $A_c$ , получаем  $a_c = 16\pi\sigma/E_g^2$ ,  $A_c = 2^{10}\pi^3\sigma^3/3E_g^4$ . Работа зародышеобразования и критический радиус с увеличением напряженности поля весьма резко уменьшаются. Время жизни микроострия от момента “включения” поля до взрыва  $\tau_m$  определяется следующими характерными временами:

а) временем нагрева микроострия  $\tau_h \approx \frac{c_p \rho_l T_k}{j^2}$ , где

$j$  – ток автоэлектронной эмиссии,  $\kappa$  – проводимость металла, б) временем установления стационарного потока зародышей  $\tau_d = \frac{2\pi\rho_2 a_c^2}{mB} \sqrt{\frac{kT}{\kappa}}$ , где

$m$  – масса атома металла,  $B \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$  – кинетический фактор.

В области относительно низких  $E_g$  величина  $\tau_m \sim \tau_c > \tau_h > \tau_d$ , но с ростом  $E_g$  и  $j\tau_c$  быстро уменьшается и при высоких  $E_g$  время жизни микроострия определяется  $\tau_h$ , а затем и  $\tau_d$  ( $\leq 10^{-9}$  с). Результаты расчета зависимости  $\tau_m(E)$  для вольфрама [96] находятся в согласии с опытными данными [89, 90] (рис. 9). В этих опытах температура микроострия не измерялась, и она найдена из условий наилучшего согласования с расчетом ( $T \approx 13 \times 10^3 \text{ К}$ ). Характерный максимальный размер жидких капелек после взрыва микроострия можно оценить из условия равенства поверхностной электрической силы и капиллярного давления с учетом

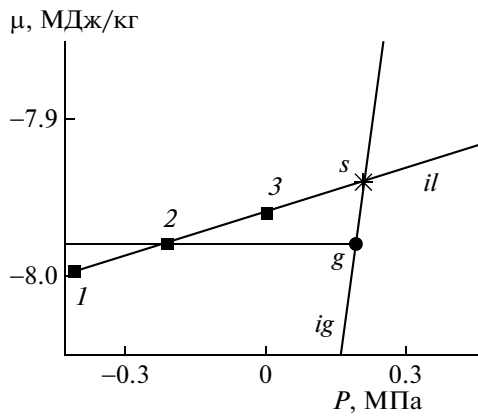


**Рис. 9.** Зависимость времени задержки взрыва эмиттера от напряженности электрического поля: 1 – время ожидания образования зародыша паровой фазы; 2 – время нагрева эмиттера до температуры  $T \sim 13 \text{ кК}$ ; 3 – время выхода на стационарное зародышеобразование, рассчитанное по (51); точки – экспериментальные данные [89, 90].

уменьшения напряженности поля при диспергировании микроострия  $a_f \approx 16\pi\sigma/E_g^2 (R/L)^2$ . Радиусы капелек составляют соответственно  $a_f \approx 9; 13; 26 \text{ мкм}$  для значений поля  $E_g = 120, 100$  и  $70 \text{ МВ/см}$ , что согласуется с данными опытов [89, 90] –  $a_f \sim (0.1-1.5) \times 10^{-5} \text{ см}$ . Как при взрыве микроострий, так и при электровзрыве проводников сам взрыв инициируется термодинамической неустойчивостью двухфазных систем жидкометаллический керн-пар во внешнем поле [90]. Несмотря на то что в первом случае достигается предел устойчивости растянутого жидкого керна, а во втором – пересыщенного пара, в обоих случаях результатом является диспергирование и взрывообразный разлет системы, приводящие к уменьшению напряженности внешнего поля.

На фазовой диаграмме давление – химический потенциал для жидкого металлического острия и окружающего пара, построенной на рис. 10 в соответствии с уравнением состояния вольфрама [54] при  $T \sim 13 \text{ кК}$ , нанесены изотермы химических потенциалов газа и жидкости. Точке их пересечения соответствует равновесие системы жидкость–газ в отсутствие тока и электрического поля с давлением  $P_s$  и химическим потенциалом  $\mu_s$ .

Точки 1, 2 и 3 соответствуют состояниям жидкого вольфрамового микроострия при воздействии на него электрического поля напряженности  $E_g = 120, 100, 70 \text{ МВ/см}$  соответственно. В точке  $G$  пар находится в равновесии с жидким металлом в состоянии, соответствующем точке  $L$  (химические потенциалы жидкого металла и газа равны, но фазы вещества находятся при разных давлениях). Горизонтальная линия указывает зна-



**Рис. 10.** Фазовая диаграмма вольфрама в  $\mu - P$ -плоскости;  $il$  и  $ig$  — изотермы жидкости и газа при  $T \sim 13$  кК,  $s$  — параметры насыщения при указанной температуре; 1, 2 и 3 — параметры, при которых находится вещество жидкого вольфрамового микроострия при воздействии на него электрического поля напряженности  $E = 120, 100, 70$  МВ/см, соответственно.

чение полного химического потенциала, постоянного по всей этой системе при равновесии в присутствии электрического поля  $E_g = 100$  МВ/см.

При определенной напряженности поля и степени перегрева жидкого острия в нем спонтанно могут возникать быстрорастущие пузырьки пара и может произойти кавитация жидкости микроострия, сопровождаемая импульсом давления. Микроострие разрушается и превращается в разлетающуюся мелкодисперсную смесь капелек в паре, из которых в дальнейшем образуются плазменные сгустки, летящие к аноду. Экспериментальные данные [97] подтверждают наличие таких капель в продуктах взрыва микроострий.

Таким образом, кавитационный механизм взрыва микроострия позволяет объяснить причину обнаруженного в экспериментах [89, 90] резкого уменьшения времени задержки от начала импульса до момента взрыва при небольшом увеличении напряженности поля и оценить размеры жидких капель.

На рис. 6, где показана фазовая диаграмма вольфрама в  $P-T$ -плоскости, отмечены параметры вещества на оси проволоочки, нагреваемой током (кривые 3), и внутри растянутого микроострия в момент электрического взрыва (кривые 6). Как указано выше, кривые 3 ограничивают наиболее вероятные состояния, характерные для проволоочек в момент взрыва. Кривые 6 ограничивают наиболее вероятные состояния жидкого вольфрамового микроострия в момент его взрыва.

## 6.2. Кавитационная эрозия поверхности диэлектриков медленными многозарядными ионами

Распыление поверхности металлов и диэлектриков играет важную роль при взаимодействии плазмы с твердым телом. В частности, эти проблемы актуальны для взаимодействия плазмы со стенкой и диверторными пластинами в установках с магнитным удержанием. Устоявшийся подход к описанию этих эффектов основан на учете взаимодействия распыляющих ионов с ионами поверхности с последующим выходом последних из материала поверхности, на которую воздействует поток налетающих ионов. В последние годы большое внимание уделяется эффектам, связанным с воздействием на поверхность относительно медленных многозарядных ионов. В недавних экспериментах по воздействию таких ионов на поверхность диэлектриков ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ) обнаружено резкое увеличение числа распыленных атомов с ростом заряда налетающего иона  $Z$  [98–100]. Количество распыленных атомов на один падающий многозарядный ион в этих опытах доходит до сотни, т.е. соответствует макроскопическому объему разрушения поверхности. Анализ опытных данных по распылению поликристаллических  $\text{LiF}$  и  $\text{SiO}_2$  мишеней медленными ионами  $\text{Ar}^{q+}$  и  $\text{Xe}^{q+}$  показывает, что число распыленных атомов слабо зависит от массы иона и возрастает с ростом его заряда  $Z$  примерно как  $Z^2$ . Существующие теоретические модели [101–103] не объясняют этого результата.

В работе [104] показано, что при распылении поверхности диэлектриков медленными многозарядными ионами существенную роль играет кавитация приповерхностного слоя материала под действием электростатического поля налетающего иона. Она происходит на достаточно больших (по сравнению с межатомными) расстояниях иона от поверхности. При взаимодействии с диэлектриками изменения заряда иона за счет перезарядки малы и возникающая поверхностная сила  $\Sigma$  вызывает в материале растягивающие напряжения (отрицательное давление)

$$\Delta p(x, z) = \frac{(eZ)^2}{2\pi x^4} \frac{1 - \epsilon}{(1 + \epsilon)^2} \frac{(\epsilon + z^2)}{(1 + z^2)^3} \quad (86)$$

на эффективной площади  $\sim \pi x^2/2$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала,  $z = y/x$ ,  $x$  — расстояние иона от поверхности,  $y$  — координата вдоль поверхности, отсчитанная от проекции на нее иона. Расчеты показывают, что при больших  $Z$  и малой начальной кинетической энергии  $K$  (задаваемой источником ионов) расстояния от поверхности, при которых движение иона носит потенциальный характер  $x \leq x_0 = 2(eZ)^2/K(1 + \epsilon)$  достаточно велики [104] ( $x_0 \sim 10^{-7} - 10^{-6}$  см для  $\text{LiF}$  иона с  $Z \geq 10$  и  $K \leq 10$  эВ). Характерные времена подлета иона к поверхности  $t(x) = 2x^{3/2}/[2M(\epsilon +$

+ 1)/(ε - 1)]<sup>1/2</sup>(3eZ)<sup>-1</sup>, где *M* – масса иона, достаточны для образования в приповерхностном слое растянутой метастабильной области, в которой возникает кавитация. Характерные времена роста существующих в растянутом материале каверн (микротрещин) определяются диффузией дислокаций и существенно превышают время взаимодействия иона с поверхностью. Разрушение поверхностного слоя не связано со слиянием каверн в процессе их роста. Его причиной является нарушение связности растянутой области по твердой фазе после достижения порога протекания φ<sub>с</sub> по вновь возникшим в результате кавитации кавернам критического размера *a<sub>с</sub>* = 4πσ*x*<sup>4</sup>/(eZ)<sup>2</sup>*f*, где *f* = (ε - 1)/(1 + ε)2, σ – поверхностное натяжение. В связи с резкой зависимостью *a<sub>с</sub>* и работы образования критических каверн *A<sub>с</sub>* = 64π<sup>3</sup>σ<sup>3</sup>*x*<sup>8</sup>/3(eZ)<sup>4</sup>*f*<sup>2</sup> от *x* кавитационное разрушение поверхностного слоя происходит взрывным образом при пороговых значениях расстояния иона от поверхности

$$x_c = [3(1 - \varphi_c)/2]^{1/6} [(eZ)^2 f / 4\pi\sigma]^{1/3}. \quad (87)$$

Объем разрушенного материала с точностью до численной константы равен

$$W = 3(1 - \varphi_c)(eZ)^2 f / 4\sigma. \quad (88)$$

Реализация кавитационного механизма разрушения возможна, если объем *W* находится в растянутой области, т.е. за время взаимодействия иона с поверхностью *t* возмущение, вызванное поверхностной силой Σ, должно проникнуть в глубь материала на величину порядка 2*a<sub>с</sub>*, что соответствует скорости иона при *x* ≥ *x<sub>с</sub>*, не превышающей скорости звука в диэлектрике. Это условие выполняется в упомянутых опытах с LiF и SiO<sub>2</sub>. Кроме того, разрушение произойдет, если в объеме *W*<sup>\*</sup> = 4π*a<sub>с</sub>*<sup>3</sup>/(1 - φ<sub>с</sub>) за время взаимодействия *t* возникнет каверна критического размера. При этом должно выполняться условие *tW*<sup>\*</sup>*J* = 1, где *J* – частота зародышеобразования, которая для бездиссипативных систем может быть рассчитана как *J* = (kT/h)(3/4π*a<sub>с</sub>*<sup>3</sup>)exp(-*A<sub>с</sub>*/kT), где *h* – постоянная Планка, *T* – температура. Этим условием определяются значения *x*<sup>\*</sup>, начиная с которых возможно разрушение поверхности. Расчеты [104] показывают, что в условиях обсуждаемых опытов *x*<sup>\*</sup> ≥ *x<sub>с</sub>*, т.е. к моменту достижения *x<sub>с</sub>* каверны успевают возникнуть и образовать перколяционный кластер. Расчет числа распыленных атомов по (88) при использовании подгоночного множителя порядка единицы хорошо согласуется с экспериментальными данными для LiF и SiO<sub>2</sub>.

На рис. 11 показана зависимость общего числа распыленных ионов от *Z* для поликристаллических LiF и SiO<sub>2</sub> мишеней, на которые воздействовали медленные Ar<sup>q+</sup> и Xe<sup>q+</sup> ионы. Эта зависимость построена экстраполяцией данных [98–

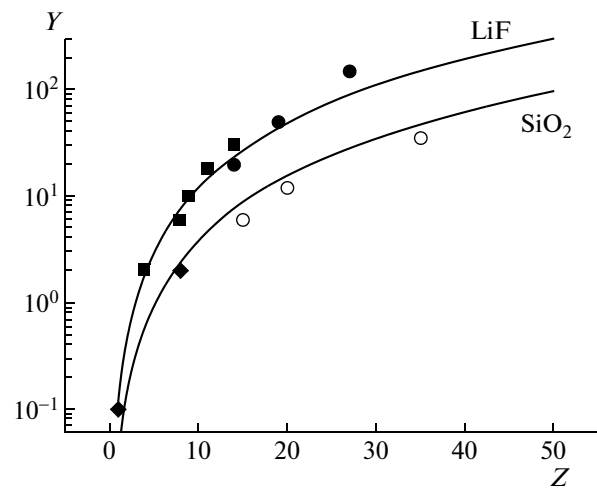


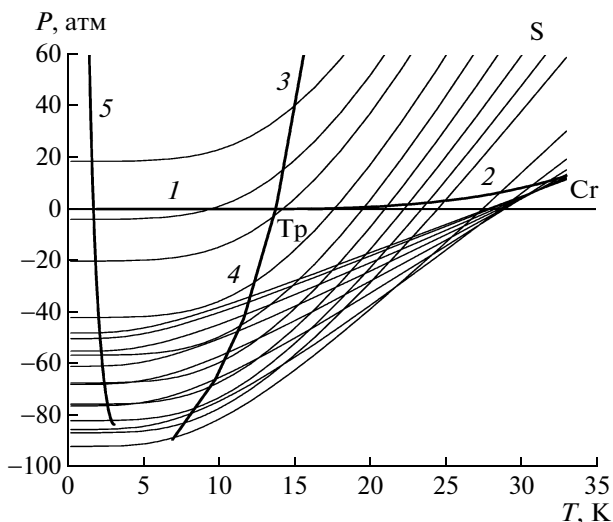
Рис. 11. Зависимость числа распыленных атомов от заряда иона, построенная экстраполяцией данных [98–100] на малые кинетические энергии. Эксперимент: 1, 3 – ион Ar<sup>q+</sup>; 2, 4 – ион Xe<sup>q+</sup>; кривые – теория – [104].

100] для случая предельно малых кинетических энергий ионов. Как видно, число распыленных ионов слабо зависит от массы иона и возрастает с ростом его заряда примерно как *Z*<sup>2</sup>. Распыление поверхности LiF более сильное, чем SiO<sub>2</sub>. Количество распыляемых атомов на один падающий ион в этих опытах доходит до величин порядка сотни при достаточно высоких зарядах ионов. Это указывает на то, что потенциальная энергия, запасенная в виде высокого потенциала ионизации многозарядного иона, достаточно эффективно распределяется между многими атомами распыляемого материала и область разрушения имеет макроскопические размеры. Данное обстоятельство позволяет рассчитывать на применимость рассматриваемого здесь термодинамического подхода для обсуждаемых эффектов. В [98–100] для интерпретации этих экспериментальных результатов использовалась модель “кулоновского взрыва [101]” и defect-mediated sputtering [102]. Обе модели связаны с перезарядкой, эффектом Оже и другими процессами, происходящими на достаточно малых расстояниях от поверхности образца и применимыми скорее для быстрых ионов.

## 7. ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ

### 7.1. Глубоко переохлажденный жидкий водород

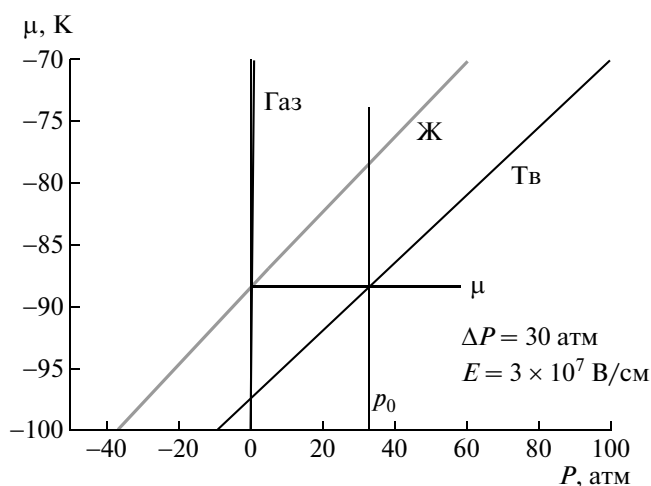
Возможность перехода глубоко переохлажденного жидкого водорода в сверхтекучее состояние была предсказана в работе В.Л. Гинзбурга и А.А. Собянина [105].



**Рис. 12.**  $P$ - $T$ -диаграмма для водорода. Толстые линии: 1 – сублимация, 2 – плавление, 3 – испарение, 4 – линия плавления, продолженная в метастабильную область, 5 – граница сверхтекучей области, тр – тройная точка, Cr – критическая точка. Тонкие линии: семейство изохор для значений удельного объема, меняющихся от 12,5 (верхняя изохора) до 31 см<sup>3</sup>/г (нижняя изохора); огибающая этого семейства изохор формирует спинодаль жидкой фазы.

Современное состояние вопроса отражено в работах [106–110]. Экспериментально достичь ожидаемых параметров  $\lambda$ -перехода путем переохлаждения жидкой фазы при отрицательных давлениях, однако, не удалось из-за низкой кавитационной прочности водорода [111]. При этом оставались не вполне ясными как необходимая степень переохлаждения, так и взаимное положение ветви спинодали жидкость-газ, линии  $\lambda$ -переходов и кривой плавления в области параметров состояния переохлажденной жидкости. В наших работах [112, 113] рассчитаны параметры этих кривых для переохлажденного жидкого  $H_2$  в  $P$ - $T$ -диаграмме.

Для расчета термодинамических свойств фаз при низких температурах осуществлена экстраполяция данных [114, 115] на основе уравнения состояния, сконструированного по методике [116, 117]. Рассчитанная таким образом фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма представлена на рис. 12. На нее нанесена линия ожидаемого  $\lambda$ -перехода, рассчитанная по результатам [118] при эффективном диаметре молекулы водорода  $d \approx 2.7 \text{ \AA}$  [119]. Эти расчеты показывают, что, во-первых, достичь  $\lambda$ -перехода, двигаясь вдоль кривой плавления (или в ее окрестности), в области отрицательных давлений невозможно, поскольку она раньше пересекается со спинодалью жидкость-пар, чем с  $\lambda$ -кривой, во-вторых, существует область положительных давлений, при которых в переохлажденной жидкости возможен  $\lambda$ -переход, и, наконец,



**Рис. 13.** Зависимость химических потенциалов водорода от давления при  $T = 1 \text{ К}$ : 1, 2, 3 – для твердая, жидкая и газовая фазы соответственно; линия  $\mu = \text{const}$  дает значение химического потенциала при наличии электрического поля  $E = 3 \times 10^7 \text{ В/см}$ .

в-третьих, температура возможного  $\lambda$ -перехода не превышает 1–2 К при всех давлениях, т.е. лежит существенно ниже, чем ожидалось ранее.

Можно исключить кавитационную неустойчивость, переохлаждая гомогенный жидкий водород при положительных давлениях, однако при этом он останется метастабильным по отношению к твердой фазе и достижимая степень переохлаждения и время жизни гомогенной жидкости будут ограничены квантовым туннельным переходом нуклеационного барьера с частотой нуклеации  $\geq 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$  при  $T < 3 \text{ К}$  [120].

В работах [112, 113] высказана идея о возможности достижения весьма низких температур жидкого  $H_2$  путем переохлаждения не однофазной жидкости, а двухфазной системы жидкость-твердое тело, равновесие которой стабилизируется внешними воздействиями. Если осуществлять захлаживание системы жидкость-твердое тело при избыточном давлении на твердую фазу, можно надеяться достичь  $T_\lambda$  в равновесной системе, поскольку положение линий фазового равновесия жидкость-твердое тело в  $P$ - $T$ -диаграмме можно изменить таким образом, что доступная температура захлаживания не будет ограничиваться вскипанием или затвердеванием вплоть до  $T \leq T_\lambda$ .

Зависимость химических потенциалов жидкого и твердого водорода от давления при  $T = 1 \text{ К}$  представлена на рис. 13, из которого видно, что необходимое для стабилизации жидкой фазы при  $T \sim T_\lambda$  избыточное давление на равновесную с ней твердую составляет около 30 атм. Это избыточное давление может быть создано механическим путем, например, с использованием пористого поршня с размерами пор, меньшими критиче-

ской длины волны неустойчивости фазовой границы жидкость – сжатый кристалл, которая составляет около 0.2 мкм [112, 113]. При этом, однако, возникают трудности, связанные с низкой механической прочностью твердого водорода, который может без изменения формы выдерживать давление не более 26–30 атм., что в пределах точности расчетов совпадает с необходимым избыточным давлением.

Другим путем стабилизации равновесия фаз в системе жидкость – твердое тело при её глубоком переохлаждении является совместное использование одностороннего давления и внешнего электрического поля. При этом избыточное давление на поверхность твердой фазы может быть меньше, чем при одностороннем механическом сжатии в связи с наличием поверхностной силы, направленной в сторону менее плотной фазы. Учитывая приближенный характер имеющихся данных о свойствах жидкого и твердого водорода в случае температур возможного  $\lambda$ -перехода, при получении оценок необходимой напряженности поля можно считать обе фазы изотропными средами с различными плотностью, диэлектрической проницаемостью и уравнением состояния. Здесь справедливы уравнения (2), (22), (64), (65). Они в сочетании с уравнением состояния  $P = P(\rho, T)$  определяют состояния фаз на границе их раздела при известной величине поля. Рассмотрим предельный случай, когда поверхностная электрическая сила полностью скомпенсирует давление на поверхность твердой фазы. При границе раздела фаз, нормальной силовым линиям поля, допуская справедливость (64), (65), получаем оценку напряженности поля  $E_n^*$ , обеспечивающего компенсацию разности химических потенциалов фаз ( $\Delta\mu \sim 10$  К) и равновесное сосуществование жидкого и твердого водорода при  $T \approx 1$  К и давлении жидкости, близком к давлению в тройной точке:

$$E_n^* = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \sqrt{\frac{24\pi\Delta\mu\rho_1\rho_2}{(\varepsilon_2 - 1)(\varepsilon_2 + 2)(\rho_1 - \rho_2)}}. \quad (89)$$

Для  $H_2$  по данным [114, 115]  $\varepsilon_1 \approx 1.3$ ,  $\varepsilon_2 \approx 1.25$ ,  $\rho_1 \approx 0.087$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_2 \approx 0.78$  г/см<sup>3</sup>, и расчет по (89) дает  $E_n^* \approx 5 \times 10^7$  В/см. Экспериментальные данные о напряженности пробоя для переохлажденного водорода отсутствуют, однако на основании имеющихся данных для криогенных жидкостей можно полагать, что значения  $E_n^* \approx 5 \times 10^7$  В/см близки, а возможно, и превышают статические напряженности пробоя для жидкого  $H_2$  при  $T \approx 1$ –2 К. Таким образом, как при механическом (одностороннее давление), так и при комбинированном электростатическом и механическом внешних воздействиях, их интенсивность, необходимая для стабилизации двухфазного равновесия жид-

кость – твердое тело в водороде при температурах возможного  $\lambda$ -перехода, оказывается близкой к пределам его механической и электрической прочности. Это, конечно, связано с чрезвычайно глубоким переохлаждением, необходимым для достижения  $\lambda$ -перехода ( $T_\lambda$  и  $T_T$  различаются в 13–14 раз). Тем не менее, не исключено, что достижения  $T_\lambda$  возможно в стационарном процессе захлаживания двухфазных систем остается, если использовать комбинацию одностороннего давления на твердую фазу в сочетании с электростатическим полем. В этом случае необходимые значения напряженности поля и одностороннего давления могут не превысить порогов механической и электрической прочности вещества. Ввиду недостаточной точности данных о свойствах твердого и жидкого водорода при указанных параметрах реальность такой возможности может быть установлена только экспериментально.

### 7.2. Лед при комнатной температуре

Возможность сосуществования двухфазной системы вода–лед при комнатной температуре в переменном электрическом поле была рассмотрена в [121]. Такая возможность обусловлена как необычными теплофизическими свойствами воды, так и особенностями индуцированного внешним полем фазового перехода жидкость – твердое тело. Дело в том, что в переменном электрическом поле частоты порядка ста тысяч герц вода сохраняет высокое значение диэлектрической проницаемости, в то время как диэлектрическая проницаемость льда резко падает до значений  $\sim 3$ . В таких условиях лед и вода могут сосуществовать как две отдельные фазы, если напряженность электрического поля достигает значений  $4 \times 10^5$  В/см. Это поле существенно слабее теоретического значения, необходимого для выравнивания диполей воды ( $>10^5$ ) В/см [122]. В экспериментальной работе [122] сообщалось, что вода может замерзнуть при комнатной температуре при наличии электрического поля  $(2\text{--}8) \times 10^4$  В/см. Эксперимент проводился между острием и подложкой электрохимического сканирующего туннельного микроскопа. Однако в последующей публикации [123] авторы отказались от этих результатов. Тем не менее, вопрос, возможно ли замерзание жидкой воды при комнатной температуре под воздействием переменного электрического поля в неограниченной среде, заслуживает внимания.

Формулы (2), (22), (64), (65) представляют общие условия фазового равновесия при постоянной температуре в присутствии сильного внешнего электрического поля. Вещество при этом разделилось на две фазы: фаза 1 (твердое тело) и фаза 2 (жидкость). Границу раздела будем полагать плоской. При этом условия механического равнове-

сия будут иметь вид (64). Условие постоянства полных химических потенциалов, включающее дополнительные полевые компоненты, на границе раздела должно иметь вид (65).

Будем полагать, что давления  $P_1$ ,  $P_2$  и температура  $T$  не слишком отличаются от соответствующих параметров в тройной точке. Кроме того, используя факт, что химические потенциалы конденсированных фаз практически пропорциональны давлению, мы разложим химические потенциалы  $\mu_1(P_1, T)$  и  $\mu_2(P_2, T)$  в ряд по степеням  $(P - P_s)$  и  $(T - T_s)$  к окрестности тройной точки

$$\mu(P, T) \cong \mu_s + (P - P_s)/\rho - s(T - T_s), \quad (90)$$

где  $s$  — удельная энтропия, давление в тройной точке равно  $P_s \approx 0.006$  атм, а температура —  $T_s \approx 0^\circ\text{C}$ . Подставляя разложение (90) для обеих фаз в уравнение (65), получим

$$(P_0 - P_s) \left( \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \right) - (T - T_s)(s_1 - s_2) = -\Sigma. \quad (91)$$

Допуская, что  $E_t = 0$  и используя (85), перепишем последнее выражение как

$$(P_0 - P_s) \left( \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1 \rho_2} \right) - (T - T_s)(s_1 - s_2) = \frac{E_2^2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_2}{8\pi\varepsilon_1\rho_1}. \quad (92)$$

Формула (92) определяет напряженность внешнего электрического поля, которая может обеспечить возможность сосуществования жидкой и твердой фаз. Следует отметить, что разность давлений обуславливается только поверхностной электрической силой.

Проведем анализ полученного результата. Разность между энтропиями льда и воды в тройной точке  $s_1 - s_2 \approx -1.22$  Дж/(г К) [124]. Плотности льда и воды  $\rho_1 \cong 0.9$  и  $\rho_2 \cong 1$  г/см<sup>3</sup>. Вклад энтропийного члена в (92) составляет  $\sim 24$  Дж/г. Вклад члена, пропорционального разности давлений составляет  $\sim 10^{-2}$  Дж/г и пренебрежимо мал.

Для большинства веществ справедливы неравенства  $\rho_1 > \rho_2$  и  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ , т.е. диэлектрическая постоянная для твердой фазы больше, чем для жидкой. В этом случае равенство (92) возможно только при  $T < T_s$ . Последние литературные данные по диэлектрической постоянной льда противоречивы [125]. Согласно [126] при  $T = 20^\circ\text{C}$  диэлектрическая постоянная льда имеет очень высокое значение  $\sim 96.5$ . Если использовать это значение диэлектрической постоянной, то из уравнения (7) следует, что индуцированное полем равновесие между водой и льдом невозможно при  $T > T_s$ . Однако в [127–128] отмечается, что диэлектрическая постоянная льда быстро уменьшается с увеличением частоты. Так, при частотах  $\sim 1$  Гц диэлектрические постоянные воды и льда равны примерно

88. При более высоких частотах (100 кГц) диэлектрическая постоянная воды остается высокой, тогда как диэлектрическая постоянная льда падает до значений  $\sim 3$  и слабо зависит от температуры.

Таким образом, если использовать переменное электрическое поле с частотой порядка  $\sim 10^5$  Гц, можно реализовать условия, когда диэлектрическая постоянная льда будет порядка  $\sim 3$ , а диэлектрическая постоянная воды  $\sim 88$ . В этом случае можно оценить электрическое поле, обеспечивающее равновесие между водой и льдом. Из уравнения (9) находим  $E \cong 4 \geq 10^5$  В/см. Это поле много меньше теоретически предсказанного значения  $> 10^7$  В/см, выравнивающего диполи воды и превращающего ее в полярный кубический лед.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический анализ особенностей фазовых равновесий и превращений в системах жидкость — пар, находящихся в потенциальном поле внешних сил, показал следующее.

а) При индуцированном полем равновесии по крайней мере одна из фаз находится в стабильном равновесии с другой при параметрах, соответствующих в отсутствие поля ее метастабильному состоянию. Область таких состояний ограничена спинодалями.

б) При достижении одной из фаз состояния, соответствующего предельному перегреву или пересыщению, нарушается термодинамическая устойчивость двухфазной системы и она скачком переходит в новое состояние с иными параметрами фаз и иной симметрией, например путем взаимного диспергирования фаз.

в) При любых конечных значениях параметров, характеризующих поле ( $P_1$ ,  $P_2$  и  $\Sigma$ ), индуцированный этим полем конфигурационный фазовый переход в двухфазной системе жидкость—пар происходит при докритических температурах, причем разность плотностей фаз остается конечной в точке перехода, и с ростом полевых параметров температура перехода уменьшается.

Для рассмотренных выше физических объектов эти особенности определяют пределы термодинамической устойчивости системы: такие явления, как фазовый взрыв проводников с током, вскипание (кавитацию) в диэлектрических жидкостях во внешних полях и др. Очевидно, что применение развитых термодинамических подходов не ограничивается рассмотренными выше системами. Они могут оказаться плодотворными на наш взгляд при анализе процессов в многофазных, в том числе биологических, системах при воздействии внешних полей.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992, 661 с.
2. Абрагам-Беккер. Теория электричества. Пер. с нем. Л. М.: ОНТИ, 1939, 323 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1995, 605 с.
4. Vorob'ev V.S., Malyshenko S.P. // .Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 3959.
5. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1950, 788 с.
6. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1974, 255 с.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, 592 с.
8. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972, 312 с.
9. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980, 207 с.
10. Valibar S.J. // Low. Temp. Phys. 2002. V. 129. P. 363.
11. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 257 с.
12. Moldover M.R., Sengers J.V., Grammon R.W., Hocken R.J. // Rev. Mod. Phys. 1979. V. 51. P. 79.
13. Barmatz M., Hann I., Lipa J.A., Duncan R.V. // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. № 1. P.
14. Малышенко С.П. Особенности тепловых процессов при фазовых превращениях в неоднородных системах. В виде научного доклада на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук.ОИВТ РАН, 2005. 35 с.
15. Gitterman M. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 85.
16. Берестов А.Т., Гитерман М.Ш., Малышенко С.П. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 642.
17. Берестов А.Т., Малышенко С.П. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. С. 2090.
18. Берестов А.Т., Малышенко С.П. // ТВТ. 1971. Т. 9. С. 1187.
19. Берестов А.Т., Малышенко С.П. // Атомная энергия. 1972. Т. 5. С. 424.
20. Малышенко С.П. Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Вып. 1. Л.: ЛГУ, 1972. 144 с.
21. Малышенко С.П., Мика В.И. // ТВТ. 1974. Т. 12. С. 735.
22. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 375 с.
23. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: Наука, 1994. 372 с.
24. Малышенко С.П. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 5. С. 718.
25. Malyshenko S.P., Dunikov D.O. // Int. J. of Heat and Mass Transfer. 2002. V. 45(26). P. 5201.
26. Lorentzen H.L. // Acta Chem. Scand. 1953. V. 7. P. 1335.
27. Schmidt E. et al. // Progr. Internat. Res. Thermod. Trans. Prop. N.Y.: ASME, 1962. P. 193.
28. Sengers J.V., Leeuwen J.M.J. // Internat. Journ. of Thermophysics. 1985. V. 6. № 6. P. 545;
29. Дуников Д.О., Малышенко С.П., Петухов А.В. Молекулярно-динамическое исследование воздействия гравитационного поля на закритический леннард-дженсовский флюид // Труды XIV школы-семинара под руководством акад. Леонтьева А.И. "Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках". М.: Изд-во МЭИ, 2003. Т. 1. С. 409.
30. Levelt-Sengers J.M.H., Greer W.L., Sengers J.V. // Journ. Phys. and Chem. Reference Data. 1976. V. 5. № 1. P. 1.
31. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1988. 264 с.
32. Кнопфель Г. Сверхсильные импульсные магнитные поля. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 260 с.
33. Абрамова К.Б., Златин Н.А., Перегуд Б.П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 2007.
34. Лебедев С.В., Савватимский А.И. // УФН. 1984. Т. 144. С. 215.
35. Gathers G.R. // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 341.
36. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. М.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.
37. Sahashi T., Hioko Y., Yamada J. // Jap. J.of Appl. Phys. 1991. V. 30. P. 780.
38. Коваль С.В., Кускова Н.И., Ткаченко С.И. // ТВТ. 1997. Т. 35. С. 876.
39. Валевиц В.В., Седой В.С. // Изв. ВУЗов, Физика. 1998. Т. 6. С. 70.
40. Sedoi V. S., Valevich V.V., Chemezova L.I. // J. Aerosols, 1998. V. 4e. P. 41.
41. Pikuz S.A., Shelkovenko T.A., Mingaleev A.R. et al. // Physics of Plasmas. 1999. V. 6. P. 4272.
42. Pikuz S.A., Shelkovenko T.A., Sinars D.B. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 4313.
43. Sinars D.B., Min Hu., Chandler K.M. et al. // Physics of Plasmas. 2001. V. 8. P. 216.
44. Lee G.H., Park J.H., Rhee C.K., Kim W.W. // J. of Ind. and Eng. Chem. 2003. V. 9. P. 71.
45. Sarkisov G.S., Rosenthal S.E, Cochran K.R. et al. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 046404.
46. Sarkisov G.S., Struve K.W., McDaniel D.H. // Phys. of Plasmas. 2004. V. 11. P. 4573.
47. Коваль С.В., Кривицкий Е.В., Раковский Г.В. Препринт ПКБЭ АН УССР, Николаев. № 7. 1989.
48. Воробьев В., Малышенко С. П. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 2016.
49. Воробьев В.С., Еронин А.А., Малышенко С.П. // ТВТ. 2001. Т. 39. С. 101.
50. Воробьев В.С., Малышенко С. П., Ткаченко С.И., Фортвов В.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. С. 445.
51. Tkachenko S.I., Vorob'ev V.S., Malyshenko S.P. // APL. 2003. V. 82. № 3. P. 4047.
52. Воробьев В.С., Малышенко С.П., Ткаченко С. И. // ТВТ. 2005. Т. 43. С. 905.

53. *Khishchenko K.V., Tkachenko S.I., Levashov P.R. et al.* // Int. J. Thermophys. 2002. V. 23. P. 1359.
54. *Ломоносов И.В.* Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах. Дис. ... докт. физ.-техн. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1999.
55. *Ткаченко С.И., Хищенко К.В., Воробьев В.С. и др.* // ТВТ. 2001. Т. 39. P. 728.
56. *Семенченко В. К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: ГИТТЛ, 1957. 492с.
57. *Фортвов В.Е., Леонтьев А.А.* // ТВТ. 1976. Т. 14. С. 711.
58. *Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Андровский А.Б., Климов С.Н.* Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле. Кишинев: "Штиница", 1987. 239 с.
59. *Воробьев В.С., Малышенко С.П.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 863.
60. *Смирнов Б.М.* // УФН. 2003. Т. 173. С. 609.
61. *Смирнов Б.М.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 495.
62. *Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В.* Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
63. *Еронин А.А., Воробьев В.С., Малышенко С.П.* Физические основы экспериментального и математического моделирования газодинамики и теплообмена в энергетических установках. Т. 2: Изд-во МЭИ, 2001. С. 284.
64. *Стреттон Дж.А.* Теория электромагнетизма. Пер. с англ. Л.—М.: ГИТТЛ, 1948. 539с.
65. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1966. 616 с.
66. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 416 с.
67. *Kashiev D.* // Philos. Mag. 1972. V. 25. P. 459.
68. *Garton C.G., Krasucki* // Z. Proc. R. Soc. 1964. V. A280. P. 383
69. *Cheng K.J., Chaddock J.B.* // Phys. Letters. 1984. V. 106A. P. 51.
70. *Русанов А.И.* // Коллоид. журнал. 1979. Т. 41. С. 927.
71. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы, М.: Наука, 1986, 206 с.
72. *Павлов П.А., Скрипов В.П.* В сб.: Атомная и молекулярная физика. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1969. С. 134.
73. *Занин А.И., Сеницын Е.Н., Багриновский А.А.* В сб.: Теплофизические исследования перегретых жидкостей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 65.
74. *Marston P.L., Apfel R.E.* / Phys. Lett. 1977. V. 60A. P. 225.
75. *Parmar D.S., Jalaluddin A.K.* // Phys. D. Phys. 1973. V. 6. P. 1287.
76. *Parmar D.S., Jalaluddin A. K.* // Phys. Lett. 1977. V. 61A. P. 43.
77. *Parmar D.S., Labroo B.* // Phys. Lett. 1982. V. 88A. P. 466.
78. *Коробейников С.М., Яншин К.В., Яншин Э.В.* В сб.: Импульсный разряд в диэлектриках, Новосибирск: Наука, 1985. 99 с.
79. *Коробейников С.М., Мелехов А.В., Посух В.Г., Антонов В.М., Поляк М.Е.* // ТВТ. 2001. Т. 39. С. 181.
80. *Kupershtokh A.L., Medvedev D.A.* // Phys. Rev.E. 2006. V. 74. P. 021505.
81. *Kupershtokh A.L., Medvedev D.A.* // J. Electrostatics. 2006. V. 64. P. 581.
82. *Saban K.V., Thomas J., Varughese P.A. et al.* // Crystal Research and Technology. 2002. V. 37. P. 1188.
83. *Воробьев В.С., Малышенко С.П.* // ЖЭТФ. 2001. V. 120. P. 863.
84. *Vorob'ev V.S., Malyshenko S.P.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 371.
85. *Vorob'ev V.S., Malyshenko S.P., Petrin A.B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 257.
86. *Vorob'ev V.S., Malyshenko S.P.* // Exp. Thermal Fluid Sci. 2002. V. 26. P. 833.
87. *Jones T.B.* // Adv. Heat Transfer. 1978. V. 14. P. 107.
88. *Борзенко В.И., Ерониц А.А., Леонтьев А.И., Малышенко С.П.* // ТВТ. 2004. Т. 42. С. 456.
89. *Карцев Г.К., Месяц Г.А., Проскуровски Д.И., Ротштейн В.П., Фурсей Г.Н.* // ДАН. 1970. Т. 192. С. 309.
90. *Месяц Г.А.* Эктоны. Екатеринбург: Наука, 1993, 424 с.
91. *Бушман А.В., Лешкевич С.Л., Месяц Г.А., Скворцов В.А., Фортвов В.Е.* // ДАН. 1990. Т. 112. С. 1368.
92. *Niayesh K.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 2189.
93. *Баренгольц С.А., Месяц Г.А., Шмелев Д.Л.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 1227.
94. *Месяц Г.А., Баренгольц С.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75. С. 306.
95. *Валуев А.А., Норман Г.Э.* // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. С. 2176.
96. *Воробьев В.С., Малышенко С.П., Ткаченко С.И.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 503.
97. *Батраков А.В., Ютнер Б., Попов С.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. С. 7584.
98. *Neidhart T., Pichler F., Aumayr F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 5280.
99. *Sporn M., Libiseller G., Schmid M. et al.* // Phys.Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 945.
100. *Winter HP. and Aumayr F.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32. P. R39.
101. *Bitensky I.S., Murakhmetov M.N., and Parilis E.S.* // Sov. Phys. Tech. Phys. 1979. V. 24. P. 618.
102. *Dekel E., Eliezer F., Henis Z., Moshe E and Ludmirsky A.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 4851.
103. *Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996, 408 с.
104. *Воробьев В.С., Лисица В.С., Малышенко С.П.* // Письма в ЖЭТФ 2003. Т. 78. С. 737.
105. *Гинзбург В.Л., Собянин А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 343.
106. *Rabani E., Jortner J.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110 (38). P. 18893.
107. *Grisenti R.E., Fraga RAC, Petridis N. et al.* // Europ. Phys. Lett. 2006. V. 73 (4). P. 540.

108. *Tejeda G., Fernandez J.M., Montero S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92 (22). P. 223401.
109. Vilesov J.P. // *Afangenwandte Chemie-International Edition*. 2004. V. 43 (20). P. 2622.
110. *Knuth E., Schaper S., Toennies J.P.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 120 (1). P. 235.
111. *Акуличев В.А.* Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. М.: Наука, 1978. 220 с.
112. *Воробьев В.С., Малышенко С.П.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. С. 59.
113. *Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.* // Journ. Phys.: Condensed Matter. 2000. V. 12. P. 5071.
114. *Carty M.* *Hydrogen*. Technological Survey-Thermophysical Properties. Washington: NASA, 1975. 536 p.
115. *Malysenko S.P.* Proc. of the Fifth Sympos. on Thermophys. Properties. N.Y.: ASME, 262 (1970).
116. *Воробьев В.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. С. 557.
117. *Vorob'ev V.S.* // Int J. Thermophys. 2005. V. 26. P. 1409.
118. *Apenko S.M.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 3052.
119. *Wilks J.* The properties of Liquid and Solid Helium. Oxford: Clarendon Press., 1967.
120. *Maris H.J., Seidel G.M., Williams F.I.B.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 6799.
121. *Vorob'ev V.S., Malysenko S.P.* // PRL. 2006. V. 96. P. 075701.
122. *Eun-Mi Choi, Young-Han Yoon, Sagyoub Lee, and Heon Kang.* // PRL. 2005. V. 95. P. 085701.
123. *Eun-Mi Choi, Young-Hwan Yoon, Sangyoub Lee, and Heon Kang.* // PRL. 2006. V. 96. P. 039905.
124. *Gurvich L.V., Veitz I. V. et al.* Thermodynamic Properties of Individual Substances. Fourth edition in 5 volumes, Hemisphere Pub Co. NY.: 1989, V. 1. Part 2, 4th ed.
125. *Adams D.J.* Nature. 1981. V. 293. P. 447.
126. <http://skua.gps.caltech.edu/herman/ice.table2.html>
127. *Freitas R.A.Jr.* // Nonomedicine, Volume I: Basic Capabilities, Landes Bioscience, Georgetown, Tx (1999); (<http://www.nonomedicine.com/NMI/10.5.5.htm>.)
128. *Jiang J.H. and Wu D.L.* // Atmosphere Science Letters. 2004. V. 5. P. 146.
129. *Anderson R.C., Buchler M., Seshardri S., Kuhlman G. and Schaap M.* // Proceedings of Lunar and Planet Science XXXVI. 2005. Houston.